Adecuaciones para mejorar la aplicación del método D3987-85 en la extracción de EPT de los antiguos residuos mineros El Fraile, Guerrero, México

Daniel Corrales-Pérez y
Francisco Martín Romero



REVISTA MEXICANA DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

Volumen 35, número 1, abril 2018

http://www.rmcg.unam.mx



ISSN 1026-8774

Adecuaciones para mejorar la aplicación del método D3987-85 en la extracción de EPT de los antiguos residuos mineros El Fraile, Guerrero, México

Daniel Corrales-Pérez[1*] y Francisco Martín-Romero[2]

[1] CORES Consultores GeoAmbientales, Km 13.2 carretera a Masaya 2.5 km al Suroeste, 16300, Ticuantepe, Managua, Nicaragua.
[2] Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Delegación Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México.
** dcorrales@coresgeoambiental.com*

RESUMEN

El método D3987-85 es uno de los procedimientos de lixiviación utilizados en el mundo para evaluar la peligrosidad de los jales de minas. El método ha sido oficializado en México en la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003; y durante su aplicación se han reportado inconsistencias que podrían traer graves repercusiones en la salud humana y en el ambiente. En el presente estudio se realizaron modificaciones al tiempo de agitación y relación de mezcla indicados en el método D3987-85. Adicionalmente, se implementaron técnicas eficientes de muestreo para representar más acertadamente la peligrosidad de los antiguos residuos depositados en la presa de jales El Fraile, localizada en Taxco, estado de Guerrero, México. Los jales se caracterizan por presentar concentraciones totales (mg/kg) de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en los siguientes intervalos: As (1,719.0–3,412.1), Ag (27.8–55.7), Ba (152.1–527.3), Cd (15.6–49.7), Cu (89.7–204.5), Mn (243.6–2,195.5), Pb (3,084.9–4,930.1), Zn (449.0–5,558.7), y la presencia de las siguientes fases minerales, en orden de abundancia: cuarzo, yeso, jarosita potásica, filosilicatos, hematita, feldespatos potásicos tipo sanidina. Así mismo, de las presas de jales se colectaron tres muestras de efluentes ácidos (pH: 2.0–2.6), que registraron concentraciones (mg/L) de SO_4^{2-} (3,509.3–12,249.9), Fe (459.3–1,505.0) y EPT (As: 0.7–1.3, Cd: 2.8–12.3, Cu: 6.1–23.7, Mn: 76.4–316, Zn: 334.5–1,262.5), y fueron comparadas con la composición química de las suspensiones de jales en agua (SJA) preparadas en laboratorio mediante el método D3987-85. Los efluentes ácidos son clasificados como peligrosos con base en las concentraciones de Cd disuelto (>1.0 mg/L), ya que sobrepasaron el límite máximo permisible regulado en la Norma Oficial Mexicana 141. Sin embargo, cuando se comparó la peligrosidad de las SJA preparadas mediante el método D3987-85 (18 ± 0.25 h y relación sólido-extractante de 1:20), resultó que no son peligrosos, ya que las SJA presentaron concentraciones de Cd disuelto que oscilan entre 0.2 a 0.4 mg/L. No obstante, cuando se realizaron modificaciones al método D3987-85 que consistieron en aumentar los tiempos de agitación (24 ± 0.25 h, 48 ± 0.25 h, 72 ± 0.25 h, 192 ± 0.25 h) y disminuir las relaciones de mezcla (1:10, 1:3), se obtuvieron concentraciones de Cd disuelto que oscilan entre 0.3 a 2.4 mg/L. De esta forma, se logró demostrar que las SJA obtenidas con el método modificado representan mejor la composición geoquímica de los efluentes ácidos colectados en campo, lo cual contribuye a evaluar la peligrosidad de los jales de forma más rigurosa y confiable.

Palabras clave: jales (relaves); efluentes ácidos; suspensiones de jales en agua; peligrosidad.

ABSTRACT

The method D3987-85 is one of the leaching procedures used worldwide to assess the hazardousness of mine tailings. In Mexico, this method has been made official in the Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. During its implementation, some inconsistencies have been reported, which could have significant impacts on human health and the environment. In the present study, we carried out modifications to the stirring times and mixing ratios stated in method D3987-85. In addition, efficient sampling strategies were designed to represent more appropriately the hazardousness posed by old mining waste deposited in the tailing ponds, at El Fraile, in Taxco, Guerrero, Mexico. The characterization of these tailings shows total concentrations (in mg/kg) of potential toxic elements (EPT) in the following ranges: As (1,719.0–3,412.1), Ag (27.8–55.7), Ba (152.1–527.3), Cd (15.6–49.7), Cu (89.7–204.5), Mn (243.6–2,195.5), Pb (3,084.9–4,930.1), Zn (449.0–5,558.7); and it also shows the occurrence of the following mineral phases, in decreasing order of abundance: quartz, gypsum, potassic jarosite, phyllosilicates, hematite, potassic feldspars (sanidine). Furthermore, three samples of acid effluents (pH: 2.0–2.6) were collected in the tailings, which reported concentrations (mg/L) of SO_4^{2-} *(3,509.3–12,249.9), Fe (459.3–1,505.0) and potentially toxic elements (As: 0.7–1.3, Cd: 2.8–12.3, Cu: 6.1–23.7, Mn: 76.4–316, Zn: 334.5–1,262.5). The chemical composition of the acid effluents was compared to that of the synthetic leachates (SJA) prepared in the laboratory using the method D3987-85. According to the NOM-141-SEMARNAT-2003, the acid effluents are considered hazardous when the concentration of dissolved Cd exceed the maximum permissible limit (>1.0 mg/L). However, the synthetic leachates prepared according to the method D3987-85 (18 ± 0.25h and solid-extractant ratio of 1:20) are not considered hazardous because the concentrations of dissolved*

Corrales-Pérez, D., Francisco Martín-Romero, F., 2018, Adecuaciones para mejorar la aplicación del método D3987-85 en la extracción de EPT de los antiguos residuos mineros El Fraile, Guerrero, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 35, núm. 1, p. 1-17.

DOI: http://dx.doi.org/10.22201/cgeo.20072902e.2018.1.536

Cd ranged from 0.2–0.4 mg/L. Nevertheless, when changes were made to the method D3987-85, by increasing the stirring times (24 ± 0.25 h, 48 ± 0.25 h, 72± 0.25 h, 192 ± 0.25 h) and decreasing the mixing ratios (1:10, 1:3), the concentrations of dissolved Cd increased and ranged from 0.3–2.4 mg/L. Therefore, it was proved that the synthetic leachates obtained by the modified method better represent the geochemical composition of the acid effluents collected in the field, thus contributing to a more rigorous and accurate hazardousness assessment of the tailings.

Key words: mine tailings; acid effluents; synthetic leachates; hazardousness.

INTRODUCCIÓN

El principal problema de índole ambiental ocasionado por la industria minera en el mundo, es la generación de drenaje ácido de minas (DAM), derivado principalmente de la oxidación de la pirita (FeS_2), contenida en los desechos de minas (Salomons, 1995; Lin, 1997). No solamente en condiciones de acidez pueden derivarse problemas ambientales, ya que también se ha reportado que el drenaje neutro puede ser peligroso por la presencia de As, Mo, Mn, U (Nordstrom, 2011). En la literatura científica se ha reportado la contaminación de suelos, ríos y acuíferos como consecuencia del DAM (Filipek *et al*., 1987; Gray, 1998; Groudev *et al*., 2008; Reglero *et al*., 2008; Heikkinen y Räisänen, 2009). Por lo tanto, evaluar la peligrosidad de los residuos mineros es una tarea de mucha importancia que deben de emprender las industrias y regular los gobiernos para fomentar y promover el manejo adecuado de los residuos mineros, principalmente los denominados jales. Los residuos generados durante el procesamiento del mineral, son denominados en México como "jales", y en otros países de América Latina son conocidos como "colas" y "relaves". La peligrosidad de los jales puede ser evaluada mediante varios procedimientos de lixiviación. Entre los más importantes y comunes se destacan: procedimientos de lixiviación de precipitación sintética, procedimientos de lixiviación de características tóxicas, prueba de lixiviación en campo del Servicio Geológico de los Estados Unidos. De igual modo, la *American Society for Testing and Materials* ha propuesto el método D3987-85 (ASTM, 1985). Las particularidades de las pruebas en cuanto al tiempo y método de agitación, relación de mezcla sólido-extractante, tipo de extractante entre otros aspectos analíticos pueden revisarse en USEPA (2004), Hageman y Briggs (2000), y ASTM (1985). Recientemente se ha reportado una comparación entre la composición química de suspensiones acuosas generadas de residuos mineros utilizando diferentes pruebas de lixiviación que fueron complementadas con análisis mineralógicos (Hageman *et al*., 2015). El método D3987-85 ha sido establecido en el anexo normativo 1 de la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, para evaluar la peligrosidad de los residuos mineros generados durante el procesamiento mineral, con la salvedad que se utiliza agua destilada en equilibrio con CO_2 en condiciones estándar. El método D3987-85 es un procedimiento de lixiviación de constituyentes inorgánicos a partir de desechos sólidos, donde se agita durante 18 ± 0.25 h un volumen conocido de sólido con agua tipo IV (ASTM, 2001), utilizando una relación de mezcla de 1 (sólido):20 (extractante). En México se ha reportado que la composición química de suspensiones de jales en agua (SJA) preparadas en laboratorio con el método D3987-85 presenta muchas discrepancias con la obtenida para efluentes colectados en campo, que se forman de la interacción del agua de lluvia con los jales (Romero *et al*., 2011), lo cual puede significar graves repercusiones sobre la salud humana y el ambiente, cuando no se evalúa de forma acertada y precisa la peligrosidad de los residuos mineros. Los jales son de naturaleza geoquímica heterogénea (mineralogía, composición química, características físicas etc.) y se distinguen por presentar una dinámica compleja (solubilidad, estabilidad, reactividad, etc.) por lo tanto, se deberían de utilizar técnicas eficientes de muestreo, que contribuyan a garantizar la representatividad de las muestras colectadas en campo y de esta manera complementar la evaluación eficaz de la peligrosidad de residuos mineros (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006; Hudson-Edwards *et al*., 2011; Dold, 2017).

En las presas El Fraile en Taxco, Guerrero, se depositaron 5.4×10^6 t de jales que, por su importancia ambiental y social, han sido estudiados por varios autores (Armienta *et al*., 2003; Talavera-Mendoza *et al*., 2005; Talavera-Mendoza *et al*., 2006; Romero *et al*., 2007; Romero *et al*., 2011; Corrales-Pérez y Romero, 2013). En la revisión bibliográfica de los trabajos realizados en la presa El Fraile, se identificó que las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) detectadas en los efluentes y los jales son muy heterogéneas.

En la presente investigación se plantea modificar la relación de mezcla y tiempo de agitación propuesta en el método D3987-85 y, por otro lado, utilizar estrategias de muestreo que permitan identificar y diferenciar residuos de la presa de jales El Fraile fuertemente oxidados (pH ácidos) y no oxidados (pH neutro y pH alcalino) y con altas concentraciones de As, Ag, Ba, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn. De tal forma, se busca contribuir a evaluar con mayor precisión la peligrosidad de los residuos mineros. Por lo tanto, se han planteado los siguientes objetivos: i) Evaluar si las relaciones de mezclas 1:3 y 1:10 permiten mejorar la extracción de EPT de los jales El Fraile con respecto a la relación 1:20 establecidas en el método D3987-85. ii) Evaluar el efecto del tiempo de agitación 24 ± 0.25 h, 48 ± 0.25 h, 72 ± 0.25 h, sobre la lixiviación de EPT de los jales El Fraile. iii) Proponer estrategias de muestreo que contribuyan a identificar sitios en la presa El Fraile que representen mayor peligrosidad por la capacidad de generación de drenaje ácido.

MATERIALES Y MÉTODOS

Localización del área de estudio

Las presas de jales El Fraile norte (Fn) y El Fraile sur (Fs), objeto de estudio, se localizan en el poblado de Taxco, Guerrero, México, entre las coordenadas geográficas 18°31'33" a 18°31'16" latitud norte y 99°38'48" a 99°37'57" longitud oeste (Figura 1). Las presas de jales tienen un área de 20 ha, y han estado expuestas a la atmósfera durante 50 años sin ningún tipo de medida de control ambiental (Romero *et al*., 2007).

El clima en Taxco es muy variable y se clasifica como semicálido y subhúmedo y, de acuerdo con la clasificación de Köppen, es denominado como tropical lluvioso (INEGI, 1999). Las precipitaciones medias anuales oscilan entre 1,100 mm y 1,400 mm y las temperaturas medias anuales entre 18 °C y 32 °C (SMN, 2010).

Los yacimientos minerales característicos del distrito minero Taxco-Guerrero son de tipo epitermal de sulfuración intermedia. La forma de mineralización corresponde a un sistema complejo de mantos y vetillas con mineralización de sulfuros de Ag, Pb y Zn (Camprubí y Albinson, 2006), y están emplazados en rocas sedimentarias de la Formación Mezcala, Formación Morelos y en rocas metamórficas de la Formación Esquistos de Taxco (Talavera-Mendoza *et al*., 2005).

De acuerdo a los trabajos reportados por Armienta *et al.* (2003) y Talavera-Mendoza *et al.* (2005) en los jales El Fraile, se han identificado minerales de mena como esfalerita (ZnS), galena (PbS), arsenopirita (FeAsS), calcopirita ($CuFeS_2$), proustita (Ag_3AsS_3), piragirita (Ag_3SbS_3), polibasita ($(Ag,Cu)_{16}Sb_2S_{11}$), y los minerales de ganga pirita (FeS_2), cuarzo (SiO_2), calcita ($CaCO_3$), barita ($BaSO_4$), epidota ($Ca_2Al_{2.4}Fe_{0.6}Si_3O_{13}$), y hematita ($\alpha$-$Fe_2O_3$). Los jales El Fraile fueron generados a partir del procesamiento mineral de Au y Ag, mediante la técnica de flotación selectiva (COREMI, 1999).

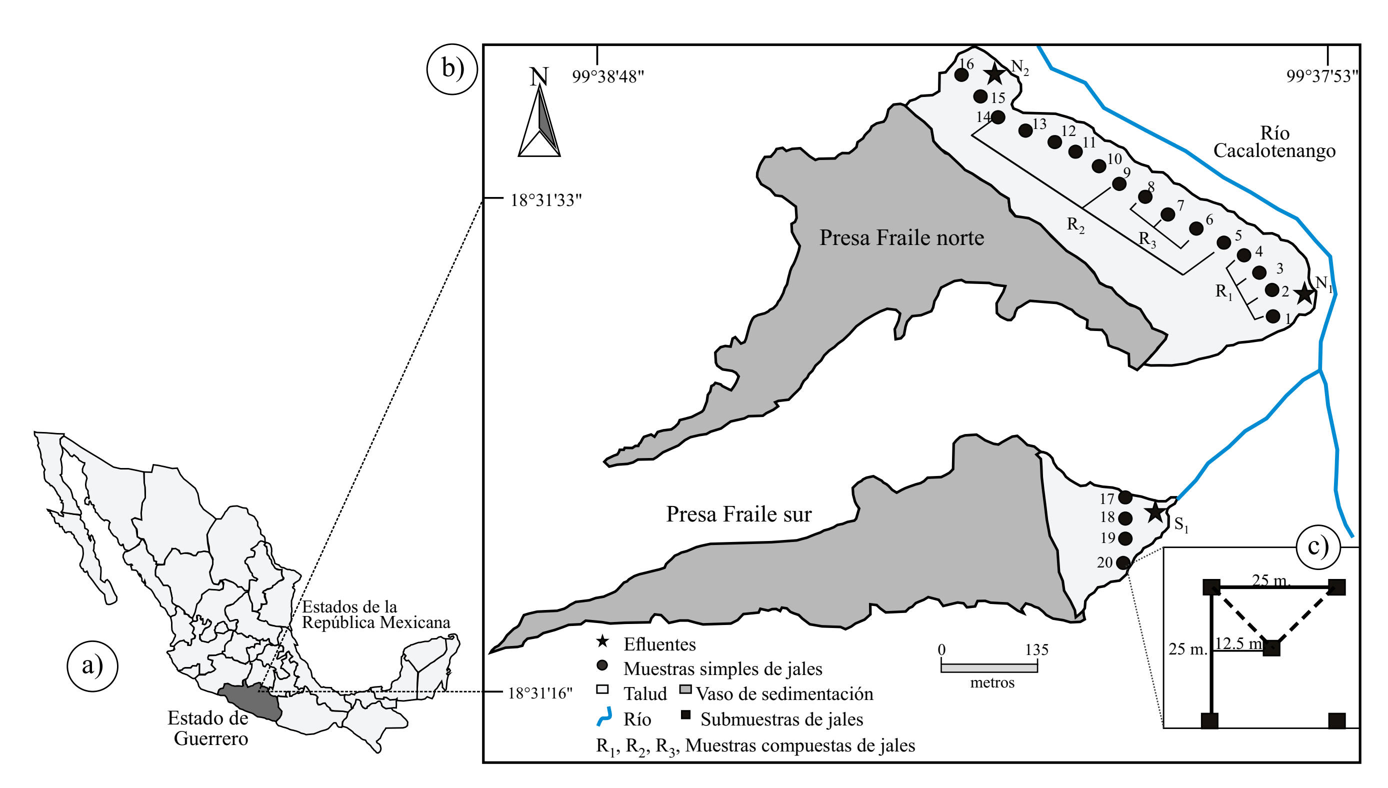


Figura 1. a) Localización del área de estudio; b) localización de sitios de muestreo de jales y efluentes en las presas de jales El Fraile; c) diseño de muestreo en zigzag.

Muestreo

Colecta de jales

De la parte inferior del talud de las presas El Fraile, se colectaron muestras simples de jales, superficialmente a una profundidad entre 10 cm a 15 cm (Figura 1b). Las muestras se recolectaron con herramientas manuales hasta completar ~3 kg y fueron empacadas en bolsas plásticas herméticas para el traslado al Laboratorio de Geoquímica Ambiental del Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). El diseño de muestreo que se utilizó fue en zigzag y cada muestra simple de jales se colectó de un área de ~ 625.0 m^2 según se observa en la Figura 1c.

Colecta de efluentes en los jales

En época lluviosa, sobre la superficie de las presas de jales fluye escorrentía superficial, y un volumen considerable se acumula en la parte inferior del talud. El agua de lluvia impacta sobre los jales y los lixiviados naturales generados y transportados por escorrentía se han denominado como “efluentes”. En la base del talud fueron colectadas por duplicado tres muestras de efluentes N_1, N_2, S_1 (Figura 1b). Las muestras de efluentes fueron almacenadas en recipientes plásticos de un litro y preservadas con ácido nítrico concentrado para el análisis de EPT. Las muestras de efluentes destinadas para el análisis de iones mayoritarios (IM) no fueron preservadas.

Caracterización de los residuos mineros

Parámetros generales en jales

Las muestras de jales colectadas fueron secadas a temperatura ambiente y mezcladas por el método de cuarteo; seguidamente trituradas y pulverizadas en mortero de ágata. Una vez homogenizadas las muestras, para la medición de pH se prepararon suspensiones de jales con agua destilada en relación 1:5 (sólido-líquido), con base en el protocolo descrito en el método 9045C (USEPA, 1995). En las mismas soluciones fueron medidos la conductividad eléctrica (CE) y potencial de óxido-reducción (POR) con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Las mediciones fueron realizadas con equipos de la marca Hanna Instruments (HI-98185, HI-99301), previamente verificados con soluciones tampón de pH 2.01, 4.01 y 7.01 y solución de calibración CE 1,413 µS/cm.

Elementos potencialmente tóxicos (EPT) y elementos mayoritarios (EM) en jales

Se determinaron las concentraciones totales de EPT utilizando la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX). Las concentraciones de arsénico (As), bario (Ba), cadmio (Cd), cobre (Cu), manganeso (Mn), plata (Ag), plomo (Pb), silicio (Si), y zinc (Zn) se determinaron con base en el método estandarizado 6200 (USEPA, 1980) utilizando un equipo de FRX portátil Niton XL3t (Thermo Scientific). Los elementos mayores (SiO_2, TiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3t, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5) se cuantificaron con un espectrómetro secuencial de FRX Siemens SRS 3000. La calidad de los resultados de los análisis químicos se controló a través del análisis de muestras duplicadas (precisión del método) y análisis del material de referencia para jales mineros RTS-3 del “Canadian Certified Reference Materials Project” (exactitud del método). Los análisis de las muestras duplicadas indicaron que el error de la reproducibilidad varía entre 3% y 8 %, mientras que el porcentaje de error entre las concentraciones reportadas del material de referencia y las determinadas en este estudio varía entre 8% y 10%.

Identificación de fases minerales en jales

Se utilizó la técnica de difracción de rayos X (DRX), para identificar las fases minerales en las muestras compuestas de jales (R_1, R_2, R_3), con un difractómetro automático Shimadzu XRD-6000 del Instituto de Geología de la UNAM. El rango de lectura utilizado fue 4° a 70° (2Θ),

en dos modos de escaneo (continuo y por pasos). Para la identificación de los filosilicatos, se separó la fracción < 2 µm y después se prepararon muestras orientadas para los respectivos análisis (sin tratamiento, glicolada, calentada a 450 °C –550 °C).

Parámetros generales en efluentes

Al momento de la colecta de las muestras de efluentes se realizaron mediciones de pH con un medidor Checker Hi 98103 de la compañía Hanna, para verificar que los efluentes presentaran valores de pH ácidos. De igual modo, en el laboratorio fue medido el pH y adicionalmente la conductividad eléctrica y el potencial de óxido-reducción fueron medidos con respecto al electrodo normal de hidrógeno. Las mediciones fueron realizadas con equipos de la marca Hanna Instruments (HI-98185, HI-99301), previamente verificados con soluciones tampón de pH 2.01, 4.01 y 7.01 y solución de calibración CE 1,413 µS/cm.

Iones mayoritarios (IM) y EPT en efluentes

La fracción disuelta en los efluentes fue separada de la fracción particulada con un filtro de tamaño de poro 0.45 µ. Las concentraciones de EPT fueron determinadas mediante la técnica de espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-EOS-Perkin Elmer, Optima 4300 DV). Los límites de detección (µg/L) de la técnica de análisis fueron: As (1.1), Ag (0.02), Al (0.01), Ba (0.01), Cd (0.10), Cu (0.10), Fe (0.04), Mn (0.05), Pb (0.30), Si (500), Zn (0.01). De igual modo, en los efluentes se determinaron las concentraciones de iones mayoritarios “IM” (Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}) utilizando la técnica de cromatografía iónica (cromatógrafo modelo 883 Basic ICplus). Además, se cuantificaron las concentraciones de HCO_3^- por titulación volumétrica y se determinó Fe^{3+}y Al^{3+} por el método colorimétrico, con un espectrofotómetro de longitud de onda visible (Thermo Scientific Genesys 20). La calidad de los datos es analíticamente aceptable dado que el balance de cargas fue menor o igual al 7%.

Peligrosidad de los residuos mineros *in situ*

Para evaluar la peligrosidad de los residuos mineros se determinó el potencial de generación de drenaje ácido, derivado principalmente de la oxidación de la pirita (FeS_2), que genera como productos iones de sulfato, hierro y protones (Lin, 1997). Así mismo, se cuantificó la concentración total y la fracción soluble de EPT liberada de los jales, que es conocido como geodisponibilidad (Plumlee *et al*., 1999). De igual modo, las concentraciones geodisponible de EPT detectadas en los efluentes El Fraile, fueron comparadas con los datos reportados por otros investigadores para el área de estudio (Armienta *et al*., 2003; Talavera-Mendoza *et al*., 2005; Romero *et al*., 2007), para valorar la distribución espacial y temporal de las concentraciones geodisponibles y concentraciones totales de EPT.

Prueba para valorar la peligrosidad de residuos mineros

Conformación de muestras compuestas de jales

Las muestras simples de jales fueron caracterizadas previamente en el laboratorio con base en el pH, conductividad eléctrica (CE), color y concentración total de EPT. Posteriormente se realizó una selección de las muestras simples de jales que presentaron valores de pH más ácidos (color café amarillento) y pH casi neutros (color gris), altos valores de CE y mayores concentraciones totales de EPT, para conformar muestras compuestas de jales (R_1, R_2, R_3). Es decir, que conforme a los criterios establecidos y variabilidad espacial de la composición geoquímica de los jales El Fraile, se formaron dos muestras compuestas de jales ácidos de color café amarillento (R_1, R_3) y una muestra compuesta de jales neutros de color gris (R_2).

Preparación de suspensiones de jales en agua (SJA) con el método D3987-85

El método D3987-85 (ASTM, 1985) es utilizado para extracción de constituyentes tóxicos y para el procedimiento de lixiviación o preparación de suspensiones de jales en agua, se estipula una relación de mezcla sólido-líquido de 1:20 y un tiempo de agitación de 18 ± 0.25 h. Las SJA fueron obtenidas mediante la utilización de pruebas en lotes, que consisten en depositar y mezclar en recipientes plásticos de 250 ml, un volumen conocido de muestra sólida y líquida. La solución extractante utilizada fue agua desionizada Milli-Q. Posteriormente las mezclas fueron agitadas en un agitador orbital a 2400 rpm ± 2 rpm y se decantaron. Por centrifugación y filtrado se separaron la fase líquida de la sólida (NOM-141-SEMARNAT-2003). La concentración geodisponible de EPT detectados en las SJA fue comparada con los límites máximos permisibles de As (5.0 mg/L), Ag (5.0 mg/L), Ba (100 mg/L), Cd (1.0 mg/L) y Pb (5.0 mg/L) establecidos en la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, para determinar la peligrosidad de los residuos mineros. Se prepararon SJA a partir de jales oxidados (R_1, R_3) y jales no oxidados (R_2).

Adecuaciones de las relaciones de mezclas y tiempos de agitación propuesta en el método D3987-85

Para los propósitos de la presente investigación inicialmente se utilizaron tiempos de agitación de 192 ± 0.25 h y cada 24 h se midió el pH, para determinar el equilibrio con las sales disueltas. Durante el experimento se identificó que al tercer día (72 ± 0.25 h) se obtuvieron los valores de pH más ácidos. Posteriormente, con la finalidad de evaluar nuevamente el efecto de los tiempos de agitación sobre el pH de las SJA, se definieron los siguientes tiempos de agitación: 24 ± 0.25 h, 48 ± 0.25 h, 72 ± 0.25 h. Por otro lado, se utilizaron relaciones de mezcla de 1:3 (10 g : 30 ml), 1:10 (10 g : 100 ml), incluyendo 1:20 (10 g : 200 ml) que está estipulado en el protocolo del método D3987-85. Las relaciones de mezcla sólido (jales) – líquido (agua destilada) fueron definidas considerando que en la literatura se ha reportado su influencia en la química de las suspensiones de jales en agua (Doye y Duchesne, 2003; Talavera-Mendoza *et al*., 2005; Romero *et al*., 2007; Romero *et al*., 2011). A partir de las muestras compuestas de jales (R_1, R_2, R_3) se generaron SJA (LR_1, LR_2, LR_3). Se obtuvieron nueve tipos de SJA de cada muestra compuesta de jales, con base a tres relaciones de mezcla (1:3, 1:10, 1:20) y tres tiempos de agitación (24 ± 0.25 h, 48 ± 0.25 h, 72 ± 0.25 h,). Las SJA obtenidos con tres tipos de mezclas y tiempos de agitación de 72 ± 0.25 h, fueron caracterizados con base en el pH, IM y EPT.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los jales

Parámetros generales

Las suspensiones acuosas generadas a partir de las muestras compuestas de jales El Fraile (R_1, R_2, R_3), presentaron valores de pH que oscilan entre 2.2–5.9, con CE que van desde 900 µS/cm hasta 3200 µS/cm y POR desde 257.0 mV hasta 390.0 mV (Tabla 1). Los valores de pH permitieron clasificar las muestras en jales oxidados (R_1, R_3) y jales no oxidados (R_2). Los jales oxidados (JO) registraron pH ácidos (2.2–2.5), y coloración café-amarillenta, mientras los jales no oxidados (JNO) se caracterizaron por registrar pH casi neutro (5.9) y coloración gris (Tabla 1). Los JO presentaron un nivel de oxidación avanzado, con respecto a los JNO, en los que los procesos de oxidación son nulos o incipientes.

Los colores que presentan los jales El Fraile son indicativos del grado de alteración a que han sido sometidos durante la exposición

Tabla 1. Parámetros generales y concentración total de elementos potencialmente tóxicos en muestras compuestas de los jales El Fraile.

Jales El Fraile	**As**	**Ag**	**Ba**	**Cd**	**Cu**	**Mn**	**Pb**	**Zn**	**pH**	**CE**	**POR**
	(mg/kg)								(unidad)	(µS/cm)	(mV)
R_1	3,412.1	27.8	527.3	< ld	89.7	243.6	3,084.9	449.0	2.2	900.0	390.0
R_2	2,234.0	55.7	467.7	49.7	204.5	2,195.5	4,930.1	5,558.7	5.9	2,400.0	257.0
R_3	1,719.0	35.5	152.1	15.6	114.1	450.1	4,321.7	1,305.1	2.6	3,200.0	374.0
Mínimo	1,719.0	27.8	152.1	15.6	89.7	243.6	3,084.9	449.0	2.2	900.0	257.0
Máximo	3,412.1	55.7	527.3	49.7	204.5	2,195.5	4,930.1	5,558.7	5.9	3,200.0	390.0
Mediana	2,234.0	35.5	467.7	32.7	114.1	450.1	4,321.7	1,305.1	2.6	2,400.0	374.0
D.E.	867.9	14.4	201.6	24.1	60.5	1,072.3	940.3	2,736.6	2.0	1,200.0	72.6
LD (mg/kg)	7.0	10.0	84.0	12.0	50.0	70.0	3.7	50.0	na	na	na

Simbología: CE: conductividad eléctrica, POR: Potencial de óxido-reducción, <ld: menor al límite de detección, D.E.: desviación estándar, na: no aplica, LD: límite de detección.

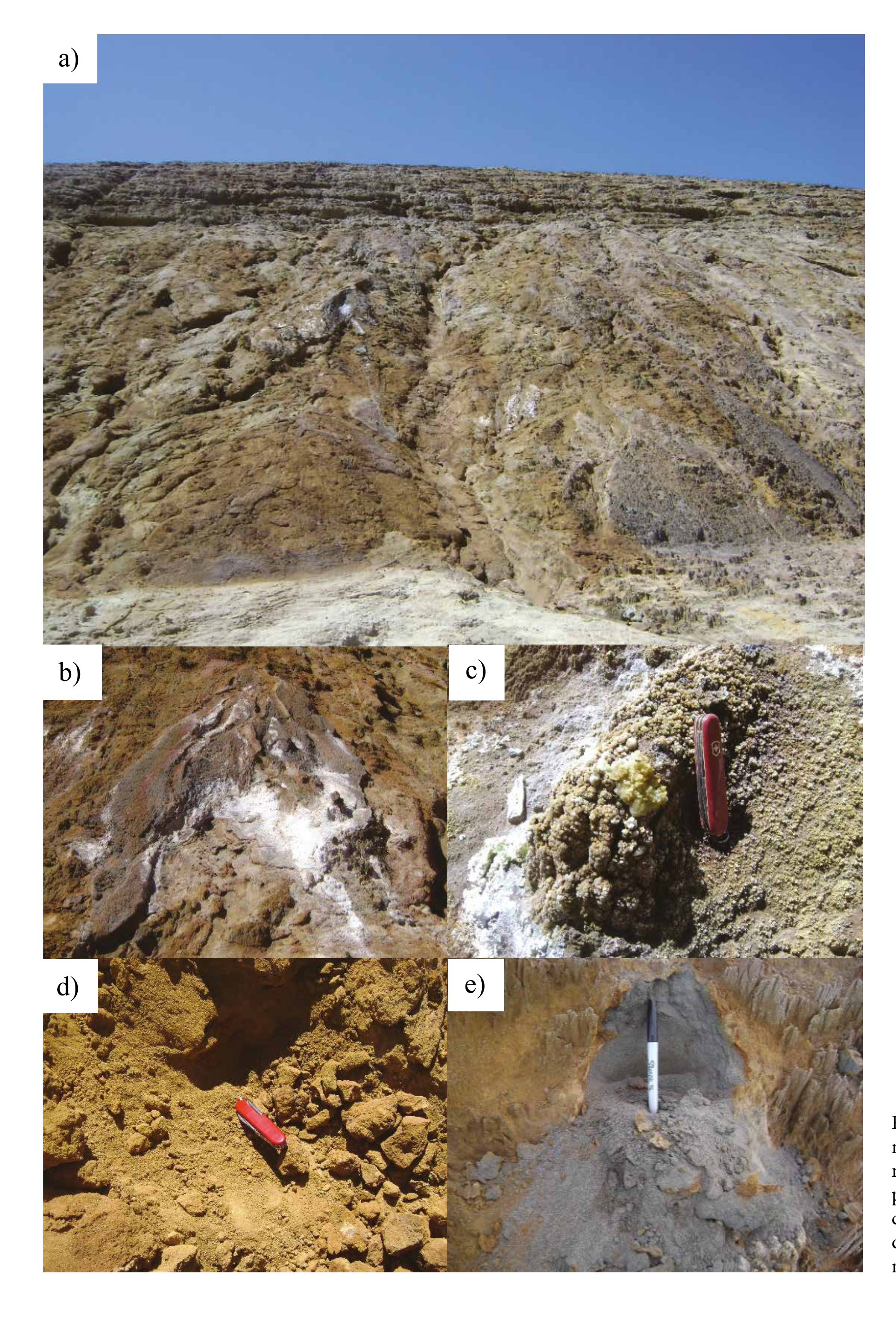


Figura 2. Características físicas-geoquímicas reconocidas durante la colecta de muestras de jales El Fraile. a) Talud de la presa de jales El Fraile, b) sales eflorescentes, c) neoformación de minerales, d) jales oxidados de color café, e) jales no oxidados de color gris.

a la intemperie (Figura 2). De igual modo, reflejan la ocurrencia de procesos geoquímicos que pueden ser de utilidad durante el muestreo de jales, para inferir la mineralogía y capacidad de formación de drenaje ácido en residuos mineros manejados sin ningún tipo de control ambiental (Gutiérrez-Ruiz *et al*., 2007; Figueroa *et al*., 2010; Sima *et al*., 2011; Dold, 2017). La coloración de las diferentes fases minerales de hierro que existen en la naturaleza ha sido reportada por Schwertmann y Cornell (1991).

Elementos potencialmente tóxicos (EPT) y elementos mayoritarios (EM)

En los jales se determinaron las concentraciones totales (mg/kg) de EPT, las cuales oscilaron entre los siguientes intervalos (Tabla 1): As (1,719.0–3,412.1), Ag (27.8–55.7), Ba (152.1–527.3), Cd (15.6–49.7), Cu (89.7–204.5), Mn (243.6–2,195.5), Pb (3,084.9–4,930.1), Zn (449.0–5,558.7). Con base en las concentraciones totales, los jales se distinguen por presentar valores de mediana (mg/kg) en el siguiente orden: Pb (4,321.7), As (2,234.0), Zn (1,305.1), Ba (467.7), Mn (450.1), Cu (114.1), Ag (35.5), Cd (32.7). Los valores estadísticos de la desviación estándar indican una alta dispersión de los datos con respecto a la mediana y por ende reflejan la heterogeneidad de la composición de los jales El Fraile con respecto a los contenidos de EPT. Los mayores y menores valores de la desviación estándar están representados por el Ag y Cd, respectivamente. Otros cationes que presentan altos valores de dispersión son: Zn, Mn, Pb y As (Tabla 1). Por otro lado, en la Tabla 2 se observa la concentración de elementos mayoritarios (EM) en forma de óxidos que registraron los jales. Las concentraciones (%) de los EM oscilan en los siguientes intervalos: Si: 43.1–57.8, Fe: 13.4–16.6, Ca: 6.1–10.7, Al: 2.1–2.2, K: 1.12–1.52, Na: 0.15–0.22. La química de los EM en los jales compuestos se encontró dominada principalmente por Si, Fe y Ca.

Identificación de fases minerales

En las muestras compuestas de jales analizadas mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX), no se identificaron diferencias mineralógicas entre jales oxidados (R_1, R_3) y jales no oxidados (R_2). Es decir, que en todos los jales analizados se encontraron las mismas fases minerales. Los minerales reportados en orden de abundancia fueron los siguientes: cuarzo (SiO_2), yeso ($CaSO_4.2H_2O$), jarosita potásica ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$), filosilicatos (probablemente caolinita), hematita (α-Fe_2O_3), feldespatos potásicos tipo sanidina ($KNaAlSi_3O_8$). De todas las fases sólidas dos pertenecen al grupo de los minerales primarios (SiO_2, $KNaAlSi_3O_8$), y son estables bajo las condiciones ambientales a las que se encuentran expuestos los jales El Fraile. Por otro lado, las otras fases identificadas también son estables y pocas reactivas, y pertenecen a los minerales secundarios, que fueron generados por procesos de oxidación, precipitación, disolución y neutralización (Jambor y Blowes, 1998; Romero *et al*., 2007). Durante el análisis mineralógico realizado a las muestras compuestas de jales, no se identificaron fases minerales que contengan As, Mn, Pb y Zn. Es probable que estos EPT se encuentran en forma de impurezas en las fases sólidas identificadas o formando parte de minerales que no tienen una estructura cristalina definida. Las concentraciones de elementos mayoritarios de Si, Fe y Ca en forma de óxidos detectadas en las muestras compuestas de jales, se asocian posiblemente a los minerales siguientes: cuarzo, hematita, jarosita potásica, yeso. De igual modo, la presencia de Al, K y Na pueden deberse a la presencia de jarosita potásica y feldespatos potásicos tipo sanidina identificadas por DRX. Desde el punto de vista ambiental, las fases minerales comunes e identificadas en los studios de jales, han sido de gran interés por la peligrosidad que representan para el ambiente y salud humana (Nordstrom y Alpers, 1999; Bigham y Nordstrom, 2000; Groudev *et al*., 2008; Reglero *et al*., 2008; Arcega-Cabrera *et al*., 2009; Heikkinen y Räisänen, 2009; Sarmiento *et al*., 2009).

Composición geoquímica de efluentes

Parámetros generales

Los efluentes (N_1, N_2, S_1) colectados en las presas de jales El Fraile, se distinguen por presentar una composición geoquímica variable. Existen diferencias entre los valores de pH, conductividad eléctrica (CE), potencial óxido-reducción (POR). En principio los efluentes se caracterizaron por registrar valores de pH ácidos que oscilan entre 2.0–2.6, con CE que van desde 3,900 µS/cm hasta 9,200 µS/cm y POR que varían entre 469.0 mV a 600.0 mV (Tabla 3, Figura 3a). De todos los efluentes analizados, el N_1 presentó el pH más ácido (2.0) y mayor conductividad eléctrica (9,200 µS/cm). Las diferencias de CE detectadas en los efluentes, se debieron principalmente a la abundancia de SO_4^{2-} y en menor medida a la presencia de Fe y Zn y otros metales y metaloides (Cd, Cu, Mn, Si). La solubilidad de los metales aumenta en la medida que disminuye el pH, por lo tanto, se esperaría que particularmente en ambientes mineros, en el sentido que disminuye el pH aumente la CE (Smith, 2007).

Iones mayoritarios y elementos potencialmente tóxicos (EPT)

Los iones mayoritarios (IM) determinados en los efluentes (N_1, N_2, S_1) registraron concentraciones (mg/L) que oscilan en los siguientes rangos: Na^+ (3.0–8.5), K^+ (110.1), Ca^{2+} (395.0–510.0), Mg^{2+} (130.0–219.0), SO_4^{2-} (3,509.3–12,248.9). Particularmente el Na^+ no fue detectado en el efluente N_2 y K^+ no fue registrado en los efluentes N_1 y N_2. Los iones de Cl^- y HCO_3^- en los efluentes se encontraron por debajo del límite de detección de la técnica de análisis (Tabla 3). La ausencia de HCO_3^- es debido a que a pH ácidos la especie carbonatada que predomina es el H_2CO_3 (pKa_1 del equilibrio H_2CO_3-HCO_3^-: 6.35). Con base a la composición química de los efluentes, los iones predominantes son el Ca^{2+}, Mg^{2+} y SO_4^{2-}, por lo tanto, se clasifican como

Tabla 2. Concentración de elementos mayoritarios muestras compuestas de los jales El Fraile.

Jales El Fraile	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3t	MnO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	PXC	Suma
						(%)					
R_1	43.1	0.12	2.2	16.1	0.02	10.7	1.29	1.52	0.03	9.8	84.9
R_2	52.2	0.15	2.2	16.6	0.18	7.2	0.22	1.12	0.04	11.6	91.5
R_3	57.8	0.16	2.1	13.4	0.04	6.1	0.15	1.25	0.04	11.8	92.8
Mínimo	43.1	0.12	2.1	13.4	0.02	6.1	0.15	1.12	0.03	9.8	na
Máximo	57.8	0.16	2.2	16.6	0.18	10.7	1.29	1.52	0.04	11.8	na
Mediana	52.2	0.15	2.2	16.1	0.04	7.2	0.22	1.25	0.04	11.6	na
D.E.	7.4	0.02	0.0	1.7	0.09	2.4	0.64	0.20	0.01	1.1	na

Simbología: PXC: pérdidas por calcinación D.E.: Desviación estándar, na: no aplica.

Tabla 3. Composición química de efluentes colectados en la presa de jales El Fraile.

Iones	LD	LD	Efluentes		
	(μg/L)	(mmol/L)	N_1	N_2	S_1
				(mg/L)	
				EPT	
As	1.10	1.33E-05	0.7	0.9	1.3
Ag	0.02	2.84E-03	< ld	< ld	< ld
Al	0.01	3.34E-03	446.3	85.7	363.0
Ba	0.01	5.13E-03	< ld	< ld	< ld
Cd	0.10	1.48E-03	12.3	2.8	5.6
Cu	0.10	1.41E-03	23.7	6.1	14.9
Fe^{3+}	0.04	1.90E-03	1,505.0	459.0	696.0
Mn	0.05	1.33E-03	316.0	76.4	120.3
Pb	0.30	1.67E-03	< ld	< ld	< ld
Si	500.0	6.67E-02	50.2	20.4	53.3
Zn	0.01	1.58E-03	1,262.5	334.5	504.3
				Iones mayoritarios	
Na^+	0.40	1.74E-02	8.5	< ld	3.0
K^+	0.30	7.67E-03	< ld	< ld	110.1
Ca^{2+}	0.40	1.74E-02	497.0	395.0	510.0
Mg^{2+}	0.20	8.70E-03	219.0	130.0	130.0
SO_4^{2-}	0.14	6.09E-03	12,249.0	3,509.0	6,388.0
HCO_3^-	0.10	4.35E-03	< ld	< ld	< ld
Cl^-	0.07	3.04E-03	< ld	< ld	< ld
pH (unidad)		na	2.0	2.6	2.4
CE (μS/cm)		na	9,200.0	3,900.0	5,500.0
POR (mV)		na	600.0	597.0	469.0

LD: límite de detección, < ld: menor al límite de detección,na: no aplica, CE: conductividad eléctrica, POR: Potencial de óxido-reducción.

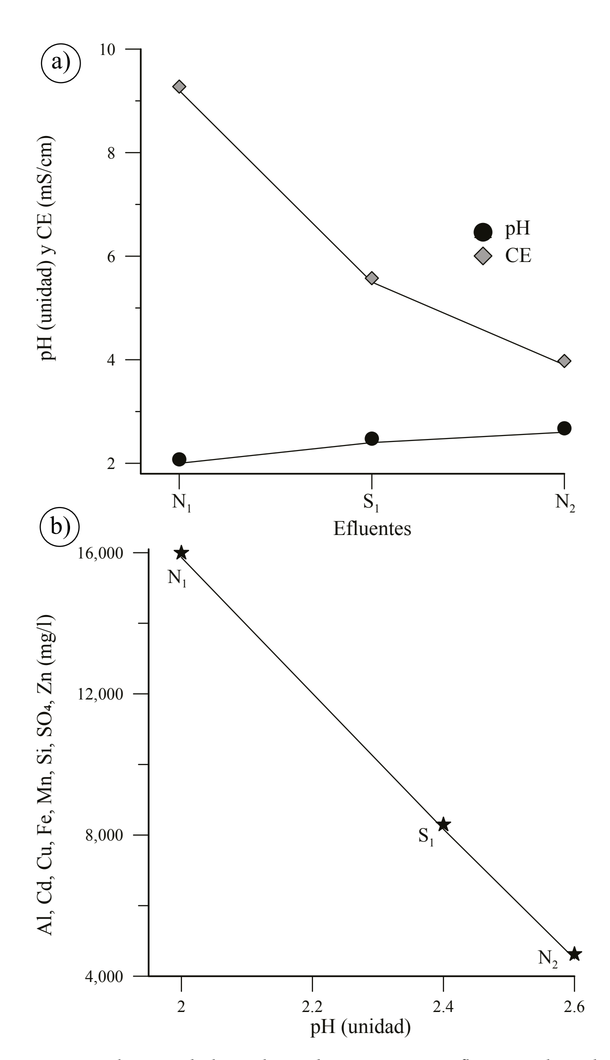


Figura 3. Distribución de los valores de pH y CE en efluentes El Fraile (a) y su relación con la concentración elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos (b).

efluentes sulfatados cálcicos magnésicos (Tabla 3). La diferencia en el balance de carga reportado para los iones mayoritarios analizados por cromatografía iónica fue menor del < 7 %. De igual modo, en la Tabla 3 se puede observar que los efluentes se distinguieron por presentar altas concentraciones de EPT disueltos (mg/L): As (0.7–1.3), Al (85.7–446.3), Cd (2.8–12.3), Cu (6.1–23.7), Fe (696.0–1,505.0), Mn (76.4–316), Si (20.4–53.3), Zn (334.5–1,262.5) con respecto a las detectadas en aguas naturales (Nordstrom, 2011). Los efluentes N_1, S_1 y N_2, con base en como se presentan en el diagrama de Ficklin, registraron concentraciones de elementos disueltos ($Al+Cd+Cu+Fe+Mn+Si+SO_4^{2-}+Zn$), en el siguiente orden: 16,000 mg/L, 8,000 mg/L y 4,200 mg/L respectivamente (Figura 3b). En este sentido, se observó el efecto del pH sobre las concentraciones disueltas de EPT. La influencia del pH en la composición geoquímica de las aguas de minas y naturales puede ser comprobada en el trabajo reportado por Plumlee *et al.* (1999). Las concentraciones de Al, Cd, Cu, Fe, y Zn en la fracción disuelta de la muestra de efluente N_1, son mayores con respecto a las detectadas en N_2 y S_1 (Figura 3b, Figura 4a, Figura 4b, Figura 4c). Por el contrario, el efluente S_1 presentó las mayores concentraciones de As (1.3 mg/L), en comparación con las registradas en los efluentes N_1 (0.7 mg/L) y N_2 (0.9 mg/L) (Tabla 3, Figura 4a). La carga de contaminantes o composición geoquímica de los efluentes depende de varios factores. Particularmente de la naturaleza geoquímica de los jales (tipo de yacimiento mineral - epitermal - sulfuros masivos vulcanogénicos - pórfidos cupríferos, *etc.*, mineralogía, forma de la mineralización, *etc.*) y las condiciones geoquímicas (temperatura, pH, condiciones redox), solubilidad de los minerales, el tamaño del grano (Plumlee *et al.*, 1999; Nordstrom y Alpers, 1999). Así mismo, influyen las condiciones ambientales a las que se encuentran expuestos los residuos mineros. El método y técnica de procesamiento mineral es un factor adicional que determina la presencia de EPT en los jales (Romero *et al.*, 2008; Meza-Figueroa y Maier, 2009; Dold, 2017).

Peligrosidad de los residuos mineros *in situ*

La composición geoquímica de los efluentes coincidió con las características que presentaron los jales depositados en las presas El Fraile. Los valores de pH, POR y CE detectados en los efluentes, indican condiciones ácidas, oxidantes y de alta salinidad, y sugiere que en los jales, actualmente, existen condiciones para la formación de drenaje ácido de minas (Tabla 3). De hecho existen diferencias entre los jales analizados, los jales oxidados tienen potencial de generación de drenaje ácido de minas (DAM), no obstante, en los jales no oxidados (RNO) no se detectó pH ácido, y por lo tanto, se descarta la formación de DAM. De igual modo, el pH de 5.9 registrado en la muestra de JNO (R_2) no implica drenaje neutro, ya que los jales no se encuentran alterados y oxidados. Así mismo, las concentraciones disueltas de EPT, no representan riesgos a la salud humana y ambiente. Por lo tanto, se descarta la peligrosidad por generación de drenaje neutro, según lo reportado en la literatura científica (Desbarats y Dirom, 2007; Lindsay *et al.*, 2009). Por otro lado, la alta carga de EPT reflejada en términos

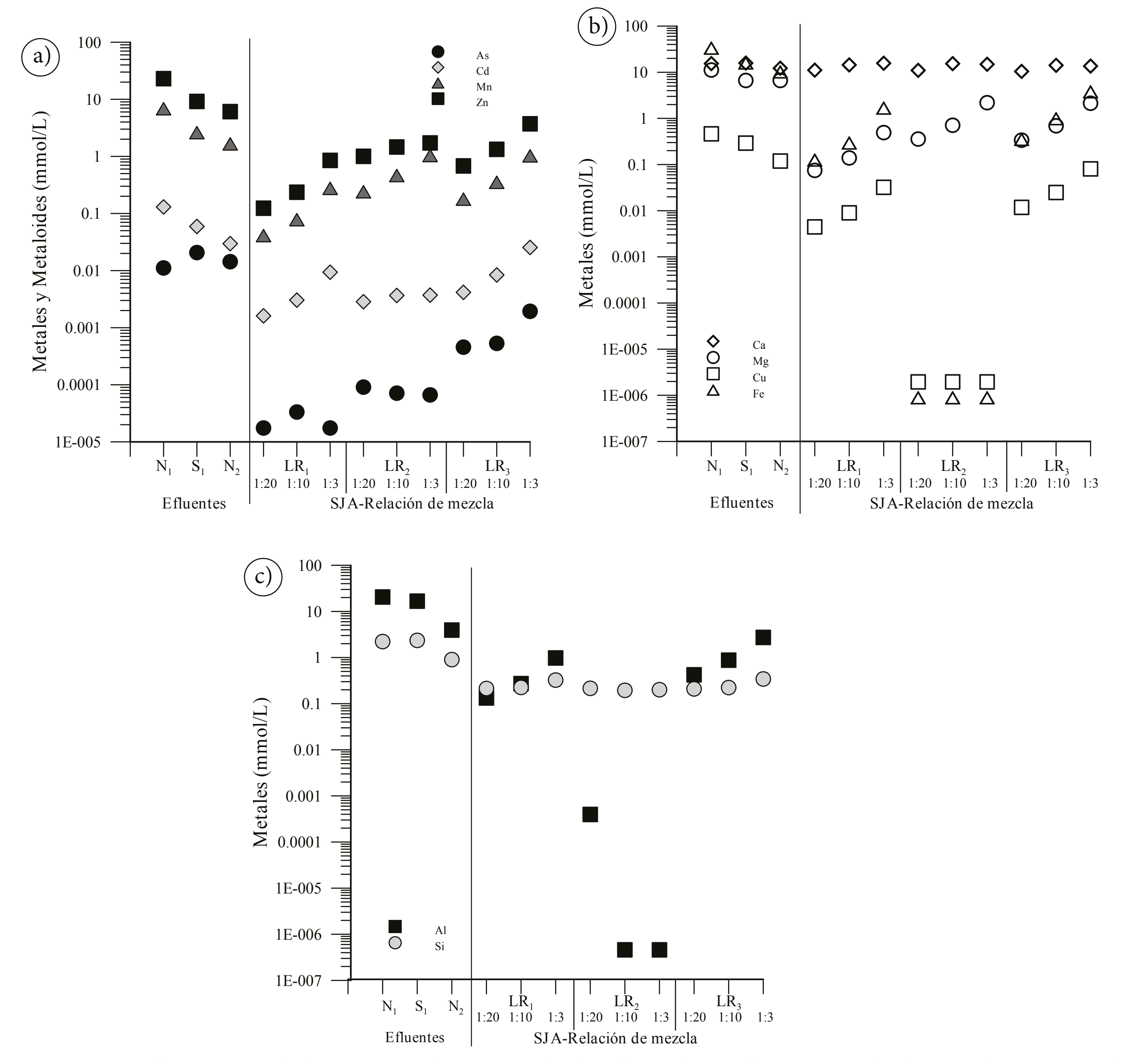


Figura 4. Variación en la concentración de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en efluentes (N_1, S_1, N_2) y suspensiones de jales en agua (SJA; LR_1, LR_2, LR_3) generadas con diferentes relaciones de mezcla y tiempo de agitación de 72 ± 0.25 h.

de concentración total en base seca (Tabla 1), representa un peligro para el medio abiótico circundante, si se toma en cuenta que los jales El Fraile se encontraron oxidados, expuestos a la dispersión por efectos de erosión hídrica y eólica, y depositados sin considerar ningún tipo de control ambiental que evitara su dispersión y movilidad al entorno. Los jales El Fraile han sido estudiados por varios autores (Armienta *et al*., 2003; Talavera-Mendoza *et al*., 2005; Talavera-Mendoza *et al*., 2006; Romero *et al*., 2007; Romero *et al*., 2011). En los jales El Fraile no se identificaron sulfuros metálicos y carbonatos, que son las fases minerales más relevantes que determinan la capacidad y potencial de formación del drenaje ácido de minas (Lin, 1997). No obstante, a pesar de la ausencia de los sulfuros metálicos hay generación de aguas ácidas, según lo confirman los valores de pH en efluentes (Tabla 3). Por otro lado, la formación actual de DAM en los jales El Fraile en ausencia de sulfuros metálicos, ha sido reportada por Romero *et al.* (2007) y Romero *et al.* (2011), quienes últimamente sugieren que las fases ausentes fueron agotadas por la ocurrencia de reacciones de oxidación y ácido-neutralización. Los carbonatos, especialmente calcita, aragonita, magnesita, brucita y dolomita, son muy reactivos (Jambor y Blowes, 1998). La generación de DAM se debe a la oxidación de la FeS_2. Sin embargo, adicionalmente depende del balance entre minerales que generan acidez y otras fases sólidas que producen alcalinidad. De hecho, el DAM también se genera por la oxidación de arsenopirita, esfalerita y calcopirita (Nordstrom y Alpers, 1999; Bigham y Nordstrom, 2000). No obstante, existe evidencia de que ocurrió la oxidación de sulfuros metálicos en los jales El Fraile, sulfuros que anteriormente fueron reportados por Armienta *et al.* (2003) y Talavera-Mendoza *et al.* (2005). En una primera etapa, la oxidación de pirita (FeS_2) genera iones

Tabla 4. Distribución de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en suspensiones obtenidas con diferentes relaciones sólido-extractante y con tiempo de agitación de 72 ± 0.25 h a partir de muestras compuestas de jales oxidados (LR_1 y LR_3) y no oxidados (LR_2) de El Fraile.

Suspensiones de jales en agua	As	Ag	Ba	Pb	Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Zn	pH*
	(µg/L)				(mg/L)									(unidad)
LR_1 (1:20)	< ld	12.5	2.6	25.1	2.9	358.5	0.2	0.2	5.6	1.5	1.9	4.8	6.8	2.8
LR_1 (1:10)	2.1	16.0	3.0	30.2	5.9	466.4	0.3	0.5	13.2	2.7	3.6	5.1	13.0	2.6
LR_1 (1:3)	< ld	< ld	< ld	25.7	21.3	506.4	0.9	1.6	75.6	9.6	12.7	7.3	46.7	2.3
LR_2 (1:20)	5.7	16.1	1.3	21.9	< ld	355.2	0.3	< ld	< ld	7.0	11.1	4.9	55.1	6.2
LR_2 (1:10)	4.5	23.5	0.8	25.4	< ld	495.9	0.3	< ld	< ld	13.9	21.4	4.4	80.2	6.4
LR_2 (1:3)	4.2	30.0	0.7	3.7	< ld	480.9	0.4	< ld	< ld	42.9	47.7	4.5	94.5	6.6
LR_3 (1:20)	28.7	8.8	2.2	38.4	9.2	336.4	0.4	0.6	15.8	6.6	8.2	4.7	37.4	2.8
LR_3 (1:10)	33.5	4.9	0.3	36.0	19.1	456.9	0.8	1.3	44.5	13.5	16.2	5.1	73.1	2.5
LR_3 (1:3)	121.9	< ld	< ld	42.2	59.4	439.6	2.4	4.1	170.1	41.8	47.2	7.8	204.4	2.3
LMP-NOM-141(mg/L)	5.0	5.0	100.0	5.0	na	na	1.0	na	na	na	na	na	na	na
Mínimo	2.1	4.9	0.3	3.7	2.9	336.4	0.2	0.2	5.6	1.5	1.9	4.4	6.8	2.3
Máximo	121.9	30.0	3.0	42.2	59.4	506.4	2.4	4.1	170.1	42.9	47.7	7.8	204.4	6.6
Mediana	5.7	16.0	1.3	25.7	9.2	456.9	0.4	0.9	30.2	9.6	12.7	4.9	55.1	2.8
D.E.	43.1	8.6	1.0	11.3	20.4	65.5	0.7	1.4	62.4	15.8	17.2	1.2	59.0	1.9
LD (µg/L)	1.1	0.02	0.01	0.3	0.01	211.0	0.1	0.1	0.04	200.0	0.05	500.0	0.01	na

Simbología: *: pH obtenido después de 72 h de agitación, < ld: menor al límite de detección, na: no aplica, LMP-NOM-141: límite máximo permisible de acuerdo con la NOM-141-SEMARNAT-2003, D.E.: desviación estándar, LD: límite de detección.

sulfato (SO_4^{2-}), ferroso (Fe^{2+}) y protones (Ecuación 1). Posteriormente en la segunda etapa se oxida el Fe^{2+} a Fe^{3+}, según se observa en la Ecuación 2.

$$FeS_2+H_2O+\frac{7}{2}O_2 \leftrightarrow Fe^{2+}+2SO_4^{2-}+2H^+ \quad (1)$$

$$Fe^{2+}+\frac{1}{4}O_2+H^+ \leftrightarrow Fe^{3+}+\frac{1}{2}H_2O \quad (2)$$

En los efluentes colectados en la presa de jales El Fraile se detectaron altas concentraciones de hierro y sulfatos. El hierro en los efluentes se encontró es su estado de oxidación mayor como hierro férrico (Fe^{3+}), por lo tanto, se favorece la precipitación de jarosita ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) y hematita (Fe_2O_3), ambas identificadas en los jales El Fraile y reportadas por otros autores (Talavera-Mendoza *et al*., 2005; Romero *et al*., 2011). Por lo tanto, el carácter ácido de los efluentes fue originado por la hidrólisis del ión férrico, que precipita como jarosita y hematita, según puede observarse en la estequiometría de las Ecuaciones 3 y 4.

$$3Fe^{3+}+K+2SO_4^{2-}+6H_2O \leftrightarrow KFe_3(SO_4)_2(OH)_6+6H^+ \quad (3)$$

$$3Fe^{3+}+3H_2O \leftrightarrow Fe_2O_3+6H^+ \quad (4)$$

Así mismo, ambas fases minerales son las responsables de regular y controlar la movilidad de los iones férrico y sulfato liberados de los jales El Fraile. De igual modo, la presencia de yeso en los jales El Fraile regula la movilidad de los iones de Ca^{2+} y SO_4^{2-}.

Las condiciones actuales que prevalecen en las presas de jales El Fraile y su composición geoquímica y grado de alteración, hacen suponer que en los efluentes debería de existir concentraciones disueltas de As y Pb, parecidas a las concentraciones totales de estos mismos elementos en los jales (As: 1,719.0 – 3,412.1 mg/kg, Pb: 3,084.9 – 4,930.1 mg/kg). Sin embargo, se observó mediante un análisis comparativo entre las concentraciones detectadas en muestras sólidas y líquidas, que las concentraciones de As y Pb en el DAM que fluye en las presas de jales El Fraile son relativamente bajas y evidencian que en los jales prevalecen procesos de atenuación natural. Alguna incidencia de atenuación natural puede ocurrir con respecto a la estabilidad de las fases minerales que contienen al Al, Ba y Fe (Tabla 1, Tabla 3). En los jales El Fraile se ha reportado que la beundantita [$PbFe_3(AsO_4)(SO_4)(OH_6)$] regula la movilidad del Pb y As (Romero *et al*., 2007). En la literatura científica se han reportado casos donde los residuos mineros no representaron un peligro en función de la capacidad de generar DAM y movilidad de constituyentes inorgánicos, debido a la ocurrencia de procesos de atenuación natural de EPT, donde prevalecen fases minerales que precipitan durante las reacciones de ácido-neutralización y que por su alta superficie de contacto y procesos de sorción retienen metales y metaloides (Blowes *et al*., 1991; Fukushi *et al*., 2003; Moncur *et al*., 2005; Alakangas y Öhlander, 2006; Graupner *et al*., 2007). El pH es una variable que determina en gran medida la sorción de los metales y por ende la movilidad de EPT (Smith, 2007).

Variabilidad espacial y temporal de los residuos mineros

La variabilidad espacial y temporal de los EPT entre los jales El Fraile norte y El Fraile sur se observó en los trabajos realizados por Corrales-Pérez y Romero (2013). Las concentraciones totales de EPT reportadas por Armienta *et al*. (2003); Talavera-Mendoza *et al*. (2005); Romero *et al*. (2007); Romero *et al*. (2011) y Corrales-Pérez y Romero (2013) presentan cierta similitud con los contenidos reportados en el presente estudio. Sin embargo, los límites máximos de concentración de Cd, Mn, Pb y Zn reportados por los autores que han trabajado en el área de estudio son mayores que los descritos en la presente investigación. De tal forma que las diferencias en las concentraciones de EPT indican la heterogeneidad o variabilidad de los jales, que probablemente corresponde con las características físicas-geoquímicas de los jales El Fraile reconocidas en el campo (Figura 2). Las diferencias en las concentraciones totales de EPT, sugiere que los metales han sido liberados al ambiente por el lavado de los jales por el agua de lluvia y por lo tanto, las concentraciones pueden variar con el tiempo. Es decir, que en los jales puede ocurrir un empobrecimiento, particularmente para el caso del Cd y Zn, que son muy solubles en ambientes ácidos (Corrales-Pérez y Romero, 2013).

La distribución de las concentraciones totales de EPT reportadas para los jales El Fraile difiere entre las diferentes investigaciones que

se han realizado en el área de estudio. Existe una tendencia en cuanto a que los contenidos de EPT disminuyen con el tiempo, si se toma como punto de partida los trabajos reportados por Armienta *et al.* (2003) y Talavera-Mendoza *et al.* (2005) con respecto a posteriores investigaciones. Así mismo, en la revisión de la mineralogía reportada por otros autores se distingue que inicialmente Armienta *et al.* (2003) reportaron sulfuros metálicos y carbonatos, sin embargo Romero *et al.* (2007) ya no reportan la presencia de los dos grupos de minerales, lo cual se interpreta como consecuencia de la ocurrencia de procesos de oxidación y agotamiento de los carbonatos. La mineralogía de los yacimientos minerales de tipo epitermal de sulfuración intermedia y el análisis de la mineralogía de los jales El Fraile, reportada por otros autores (Armienta *et al.*, 2003; Talavera-Mendoza *et al.*, 2005) sugieren que la peligrosidad de los jales en función de la movilidad de EPT puede variar en el tiempo, ya que la formación de DAM depende en gran medida del balance entre la oxidación de sulfuros metálicos y la capacidad de neutralización de los carbonatos. Es decir, que el potencial de formación del DAM es influenciado por la geología del depósito mineral y su relación con los jales, el tiempo que están expuestos los jales a la intemperie y los minerales que se forman por procesos de neoformación.

Por otro lado, la estrategia de muestreo utilizada por Armienta *et al.* (2003) y Talavera-Mendoza *et al.* (2005) para el estudio geoquímico y mineralógico de los jales El Fraile, a pesar de no estar bien definida, refleja la heterogeneidad de los residuos. Sin embargo, el diseño y método de muestreo son aspectos técnicos importantes que deben ser considerados para representar de forma confiable la geoquímica y mineralogía de los jales y, consecuentemente, evaluar de forma más acertada la peligrosidad de los residuos mineros. En otro sentido, ellos reportan diferentes procedimientos de extracción para la obtención de SJA que no están bien definidos y analizan únicamente jales oxidados o alterados. Se considera que la metodología de muestreo propuesta en la presente investigación puede contribuir a valorar con mayor rigor la peligrosidad de los jales El Fraile. En la literatura ya se han reportado estrategias de muestreo para identificar el riesgo ambiental que generan los jales en Guanajuato, México (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006). En otro particular, las concentraciones disueltas de As, Cd, Fe, Mn y Zn en efluentes, reportadas en este trabajo, se encuentran en los rangos de concentración definidos por otros autores para la misma área de estudio (Talavera-Mendoza *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 2011). En los efluentes, algunos metales de interés ambiental (Ag, Ba, Pb) se encuentran por debajo del límite de detección de la técnica de análisis. Sin embargo, se observó que las concentraciones de EPT disueltos en los efluentes, incluyendo las del presente estudio, varían en dependencia del sitio de muestreo y con respecto a las reportadas por otros autores (Armienta *et al.*, 2003; Talavera-Mendoza *et al.*, 2005; Romero *et al.*, 2007; Corrales-Pérez y Romero, 2013), en cuanto a la liberación de EPT al ambiente y el carácter ácido de los efluentes El Fraile. En este sentido, se tiene que considerar que los flujos de escorrentía superficial hídrica interaccionan con jales de naturaleza heterogénea durante su recorrido sobre las presas, un factor que puede determinar la composición geoquímica de los efluentes. La selección del sitio para la colecta de los efluentes puede ser un aspecto que puede interferir en la evaluación de la peligrosidad de los jales, por la propia heterogeneidad. En otro sentido, la parte plana del límite inferior del talud de la presa de jales El Fraile, define el sitio donde se almacenan los efluentes y por lo tanto, la composición geoquímica de los efluentes colectados en estos sitios no debería ser representativa para evaluar la peligrosidad de los jales. Por consiguiente, se destaca la importancia de utilizar estrategias de muestreo eficientes, que permitan evaluar el potencial de peligrosidad de los jales rigurosamente, y aún más en regiones mineras donde se dificulta la colecta de efluentes.

Discrepancias al preparar suspensiones de jales agua con el método D3987-85

En el anexo normativo 1 y 5 de la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003 se propone el método D3987-85 para evaluar la peligrosidad de los residuos mineros. En el anexo normativo 5 se establece utilizar agua en equilibrio con CO_2 y en condiciones estándares. Así mismo, se definen las limitaciones y aplicaciones del método, y se resalta que en ningún momento se pretende simular el tipo de efluente que se produce en campo. En las suspensiones de jales en agua (SJA) obtenidas con el método D3987-85 (ASTM, 1985) se detectaron diferencias en los valores de pH y concentraciones de iones mayoritarios. Los valores de pH en SJA obtenidos de jales oxidados (JO) oscilan entre 2.5–3.1 y, con base al sistema de carbonatos, no predominan los iones de bicarbonatos (Appelo y Postma, 2005). Los bicarbonatos fueron detectados únicamente en la suspensión de jales en agua LR_2 (50.0 mg/L), generada de los jales no oxidados (R_2), que presentó un pH de 6.1. Por otro lado, los iones de Na^+ y K^+ no fueron detectados en ninguna de las SJA. En cuanto a los EPT detectados en las SJA obtenidos de muestras de JO, se encontraron Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn, mientras en las SJA generados de muestras de JNO, el Al, Cd, Cu y Fe se encontraron por debajo del límite de detección. De tal forma que a pH 6.1, los metales no son solubles y consecuentemente el efecto del pH se reflejó en la ausencia de estos elementos en las SJA. Los valores de pH medidos en los efluentes fueron muy similares a los detectados en los SJA obtenido a partir de jales oxidados. Sin embargo, cuando se compararon las concentraciones disueltas de EPT detectados en los efluentes con respecto a las registradas en las SJA, se observó que la composición química de las SJA no reproduce la química de los efluentes colectados en el campo (Figura 4). La relación de mezcla (1:20) y el tiempo de agitación (18 ± 0.25 h) propuesta en el método D3987-85, pueden ser factores limitantes que inciden en las inconsistencias, ya que el factor de dilución para la interacción con los jales puede limitar la concentración geodisponible de los EPT. Por otro lado, con un tiempo de 18 ± 0.25 h, no se completa la disolución de sales o transición de la solución de poro (Martycak *et al.*, 1994; Doye y Duchesne, 2003; Romero *et al.*, 2007; Aguilar *et al.*, 2007).

De todos los metales listados en la NOM-052-SEMARNAT-2005, solamente el Cd se encontró presente en las SJA. Las concentraciones varían entre 0.1 – 0.6 mg/L y, con base en el límite máximo permisible regulado en la NOM-052-SEMARNAT-2005 (Cd: 1 mg/L), los jales no son peligrosos. Sin embargo, en los efluentes las concentraciones de Cd oscilaron entre 2.8 – 12.3 mg/L y, de acuerdo con la NOM-052-SEMARNAT-2005, los jales El Fraile son clasificados como peligrosos. En este sentido, surge una contrariedad con respecto a la valoración de la peligrosidad de los jales El Fraile, en cuanto a que las SJA preparadas a partir de muestras de jales (R_1, R_2, R_3) mediante el protocolo establecido en la NOM-141-SEMARNAT-2003 no son peligrosos, mientras que los efluentes, generados sobre la presa de jales El Fraile en época húmeda sí representan un peligro. Es importante destacar que en caso de no haber colectado efluentes y solamente haber procedido a utilizar el método D3987-85, sin ningún tipo de estrategia de muestreo y adecuaciones, se hubiera valorado que los residuos de la presa El Fraile no representa peligro, cuando en realidad en condiciones de campo son peligrosos.

En el presente trabajo se han comprobado las limitantes del método D3987-85 aún con las modificaciones (características del agua de extracción) que se han propuesto en el anexo normativo 5 (NOM-141-SEMARNAT-2003). En este sentido, el análisis químico de los jales y efluentes colectados en la presa El Fraile y la comparación con los datos reportados por otros autores (Armienta *et al.*, 2003; Talavera-Mendoza *et al.*, 2006; Romero *et al.*, 2007; Romero *et al.*, 2011) han permitido identificar la complejidad de intentar reproducir la composición de los efluentes en el laboratorio, teniendo en cuenta las propias diferencias

que existen en la composición química de los efluentes colectados en campo y en correspondencia con la variabilidad espacial y temporal registrada en los jales El Fraile. Es decir, que la evaluación de la peligrosidad de los jales utilizando el método D3987-85 no representa realmente lo que sucede en campo.

En principio para la realización del presente estudio se consideraron las limitaciones y aplicaciones establecidas en el anexo normativo 5, en función de proponer adecuaciones al protocolo del método D3987-85, que pudieran mejorar la evaluación de la peligrosidad por toxicidad de EPT contenidos en los jales.

Adecuaciones al protocolo establecido en el método D3987-85

Efecto de las relaciones de mezcla y tiempos de agitación sobre el pH y la CE

En un primer momento se prepararon SJA con relación sólido-extractante de 1:20 y con tiempos de agitación de 192 ± 0.25 h para identificar el equilibrio en las suspensiones de jales en agua (SJA) y determinar el tiempo en que se registraba el pH más ácido. En suspensiones más ácidas se esperaría mayor lixiviación de EPT disueltos, por efecto del pH en la solubilidad de metales y metaloides (Smith, 2007).

Los valores de pH medidos diariamente en SJA obtenidos a partir de las muestras de jales oxidados (JO) indicaron que son muy similares entre sí con una variación de ± 0.3. La similitud de los valores de pH en cada SJA (LR_1, LR_3) pueden obedecer a la estabilidad alcanzada con el tiempo de 192 ± 0.25 h, aunque se alcanzó una tendencia de equilibrio después del tercer día, ya que en los días anteriores se observaron fluctuaciones y posteriormente los valores del pH de las SJA se mostraron estables. De igual modo, la conductividad eléctrica (CE) presentó mínimas variaciones (± 0.2 mS/cm) similar a la distribución de los valores de pH. Por el contrario, la suspensión de jales en agua LR_2, obtenida de jales no oxidados (JNO) no alcanzó el equilibrio, y más bien presentó un ascenso significativo en los valores de pH. En el primer día de agitación se midió un pH de 6.05 y el último día registró un pH de 7.4. Es decir, que a mayor tiempo de agitación aumentan los valores de pH. En cuanto a la cinética de las SJA con respecto a las mediciones del pH, se mostraron diferencias en función de la naturaleza de la muestra de jales (oxidada-no oxidada). El efecto del tiempo de agitación sobre el pH de las suspensiones fue mejor definido en las suspensiones preparadas a partir de JNO, que con respecto a las suspensiones preparadas de JO.

De manera general, se observó que los experimentos realizados en las SJA obtenidos de JO (R_1, R_3) y JNO (R_2) con relación 1:20 y tiempos de agitación de 18 ± 0.25 h y 192 ± 0.25 h, no reflejaron un efecto significativo en el aumento de las concentraciones de EPT disueltos, a pesar de las pequeñas variaciones en el pH y la conductividad eléctrica (CE) por efecto del tiempo de agitación. Una vez que se identificó el tiempo de agitación donde se alcanzó el pH más ácido (72 ± 0.25 h), se procedió a diseñar otro experimento con tiempos de agitación de 24 ± 0.25 h, 48 ± 0.25 h y 72 ± 0.25 h y se consideró disminuir las relaciones de mezcla de 1:20 (10 g : 200 ml) a 1:10 (10 g : 100 ml) y 1:3 (10 g : 30 ml) y nuevamente se obtuvieron SJA (LR_1, LR_2, LR_3) a partir de las muestras de jales (R_1, R_2, R_3).

Los nuevos resultados experimentales de las SJA obtenidas de JO, presentaron valores de pH que oscilan entre 2.28–3.14. Los valores de pH obtenidos con relación 1:10 y 1:3, registraron pH más ácidos que los obtenidos con relación 1:20. Así mismo, los pH alcanzados con tiempos de agitación de 48 ± 0.25 h y 72 ± 0.25 h fueron menores, que los obtenidos con tiempo de 24 ± 0.25 h. El pH de las SJA registró mínimas variaciones entre tiempos de agitación de 48 ± 0.25 h y 72 ± 0.25 h (Figuras 5a y 5c). Los valores de pH en SJA obtenidas de JO con tiempos de agitación de 72 ± 0.25 h y relación de mezcla 1:3, disminuyeron en 0.9 unidades con respecto al valor inicial de pH a las 24 ± 0.25 h (Figuras 5a y 5c). La influencia de las relaciones de mezcla y tiempos de agitación de SJA de jales oxidados generados de la explotación de depósitos minerales de Cu-Zn se reporta en el trabajo realizado por Doye y Duchesne (2003). Ellos reportaron que a menor relación de mezcla sólido-líquido, el pH aumenta de 2 a 3. Por otro lado, indican que el tiempo de agitación (52 semanas) incide en el descenso de los valores de pH en SJA, preparadas con relación de mezcla de 1:6 y 1:20. El comportamiento de las suspensiones de jales en agua observado por Doye y Duchesne (2003) difiere de los resultados obtenidos en el presente estudio, y las diferencias pueden deberse al origen geológico y mineralogía de los jales.

En otro sentido, en las SJA obtenidas de muestras de JNO El Fraile se observó que los valores del pH son influenciados más significativamente por el tiempo de agitación y las relaciones de mezcla que las suspensiones preparadas de JO. Por ejemplo, en las SJA preparadas a partir de JNO con una relación 1:3 se observó que el pH ascendió de 4.62 a las 24 ± 0.25 h hasta 6.56 después de 72 ± 0.25 h de agitación, un aumento de ~ 2 unidades de pH (Figura 5b). De igual modo, para tiempos de agitación de 48 ± 0.25 h y 72 ± 0.25 h se observó un aumento de ~0.5 unidades de pH al disminuir la relación de mezcla de 1:20 a 1:3 en SJA obtenidas de JNO (Figura 5b).

Una relación de mezcla de 1:3 ha sido propuesta por Martycak *et al.* (1994) y Lin (1997) para la obtención de suspensiones a partir de muestras de depósitos minerales y suspensiones de jales en agua (SJA). El método se basa en el supuesto de que las SJA se generan de soluciones diluidas que interaccionan con sólidos desintegrados. La transición completa de la solución de poro en lixiviados se indica mediante la estabilización del pH del agente de extracción.

Efecto de las relaciones de mezcla y tiempos de agitación sobre la geodisponibilidad de EPT

En la Tabla 4 se puede observar que las SJA obtenidas con diferentes relaciones sólido-extractante (1:3, 1:10, 1:20) y con tiempo de agitación de 72 ± 0.25 h, presentan concentraciones trazas (μg/L) de EPT en las siguientes concentraciones: As (2.1–121.9), Ag (4.9–30.0), Ba (0.3–3.0), Pb (3.7–42.2). Las concentraciones de EPT en las SJA fueron bajas con respecto a la concentración total de estos elementos en los jales (Tabla 1). En ambientes ácidos se esperaría un aumento en la solubilidad de metales y metaloides (Plumlee *et al.*, 1999; Smith, 2007), sin embargo, la atenuación natural en los jales El Fraile controla la movilidad del As, Ag, Ba y Pb. No obstante, la presencia de EPT en niveles de traza en las SJA podría ser favorecida por procesos de oxidación y disolución de fases minerales que contienen a estos metales y metaloides.

El efecto del tiempo de agitación en la preparación de SJA de carácter ácido podría ser irrelevante cuando ocurre la atenuación natural en los desechos de minas. Se utilizaron pruebas de lixiviación para evaluar la oxidación de sulfuros metálicos y la influencia de la atenuación sobre la retención de As y metales traza en residuos mineros de una mina de Wolframio en Korea. Los resultados reportados indicaron, que los tiempos de agitación no ejercieron ningún efecto sobre la extracción de As, Cu, Pb y Zn con respecto a la concentración total de estos mismos EPT en los desechos (Lee *et al.*, 2005).

Por otro lado, se cuantificaron otros metales y metaloides en mayores concentraciones (mg/L) que los anteriores, los cuales oscilaron en los siguientes intervalos: Al (2.9–59.4), Ca (336.4–506.0), Cd (0.2–2.4), Cu (0.2–4.1), Fe (5.6–170.1), Mg (1.5–42.9), Mn (1.9–47.7), Si (4.4–7.8), Zn (6.8–204.4). En general las mayores concentraciones de metales se observaron en la muestra LR_3 (Tabla 4). Por otro lado, en las SJA generadas de jales oxidados (pH ácidos) se determinó la presencia de los siguientes metales disueltos: Al, Cd, Cu, Fe, Mn, Zn. El Al, Cd, Cu y Fe no fueron detectados en las suspensiones de jales

en agua LR_2, que fue generada de la muestra de jales no oxidados (pH casi neutro). Existen otros metaloides y metales (As, Ag, Ba, Pb) en las SJA que no fueron detectados al aumentar el tiempo de agitación y, con excepción de As, tampoco fueron determinados en los efluentes. En cuanto a la no detección de Ag, Ba y Pb en las SJA, es posible que puedan formar parte de fases minerales estables en condiciones de acidez, que probablemente por la poca abundancia y estructura cristalina indefinida, no fueron detectadas por DRX. En todo caso, los procesos de disolución de fases minerales que contienen a estos metales no fueron influenciados por los tiempos de agitación de 18 ± 0.25 h y 192 ± 0.25 h.

La relación de mezcla incidió en el pH de las SJA y el efecto se observó en la distribución de las concentraciones de Mn, Mg, Ni, Zn, Al, Cu, Cd, y Fe detectadas en las SJA (LR_1, LR_3) obtenidas a partir de los jales oxidados (R_1, R_3). El pH es un parámetro que controla la solubilidad de la mayoría de compuestos metálicos (Smith, 2007). Las SJA registraron mayores concentraciones en la medida que disminuyeron las relaciones de mezcla (1:3 > 1:10 > 1:20). Las suspensiones de jales en agua LR_3 preparadas con relaciones 1:3, 1:10, y 1:20, presentaron mayores concentraciones de los metales descritos, que los detectados en la suspensión de jales en agua LR_1. Los valores de pH y las características de alteración no ejercen una influencia en las diferencias en la composición geoquímica de las suspensiones de jales en agua detectadas en LR_3 y LR_1 (Figura 6, Tabla 4). Por otro lado, la diferencia entre LR_3 y LR_1 en la concentración de Cu, Mn, Pb y Zn disueltos se debe a la concentración total de estos mismos metales en los R_3 y R_1. Es decir, que a mayor concentración total de estos metales en los jales, se obtiene un mayor contenido en las suspensiones de jales en agua (Figura 7). Sin embargo, el As tiene un comportamiento diferente, ya que hay mayor concentración de As en las SJA generadas de jales con menor concentración total de As. La muestra de jales R_3 registró una concentración total de arsénico de 1719 mg/kg y en la suspensión generada LR_3 presentó una concentración de arsénico disuelto de 121.9 µg/L. Por otro lado, la muestra de jales R_1 registró una concentración total de arsénico de 3412 mg/kg y la SJA LR_1 presentó una concentración disuelta de arsénico menor al límite de detección de 1.1 µg/L. Por lo tanto, se puede destacar que la concentración total en base seca en los jales no determina la geodisponibilidad del As (Tabla 1, Tabla 4, Figura 6).

La concentración aumentó gradualmente en la medida que descendió la relación de mezcla y el pH (Tabla 4). El efecto de la relación de mezcla en el pH de las SJA y consecuentemente la influencia en los contenidos de Mn, Mg, Ni, Zn, Al, Cu, Cd, y Fe, no son los únicos factores influyentes. La mineralogía puede ser un elemento adicional que incidió en las concentraciones de metales y metaloides detectados en las SJA, la cual no puede ser comprobada en el presente trabajo. Los jales (R_1, R_2, R_3) no mostraron diferencias mineralógicas, probablemente porque la abundancia de las fases minerales en los jales El Fraile limitó la identificación de otras fases menos abundantes. De igual modo, fases minerales secundarias reportadas por Talavera-Mendoza *et al.* (2005) que se formaron por procesos de neoformación en los jales El Fraile, se distinguen por ser precipitados amorfos, sin estructura cristalina definida y no pudieron ser identificadas por la técnica de DRX.

En la literatura científica se ha reportado el efecto de las relaciones de mezcla y los tiempos de agitación en la composición geoquímica de las SJA, y la representatividad de la química de los efluentes colectados en campo (Doye y Duchesne, 2003; Aguilar *et al*., 2007). De acuerdo con Doye y Duchesne (2003), se evaluaron la neutralización del drenaje ácido con diferentes materiales industriales. En los jales oxidados mezclados con agua en relación 1:3, 1:6 y 1:20, se obtuvieron mayores concentraciones de Al, Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu y Zn en fracción disuelta,

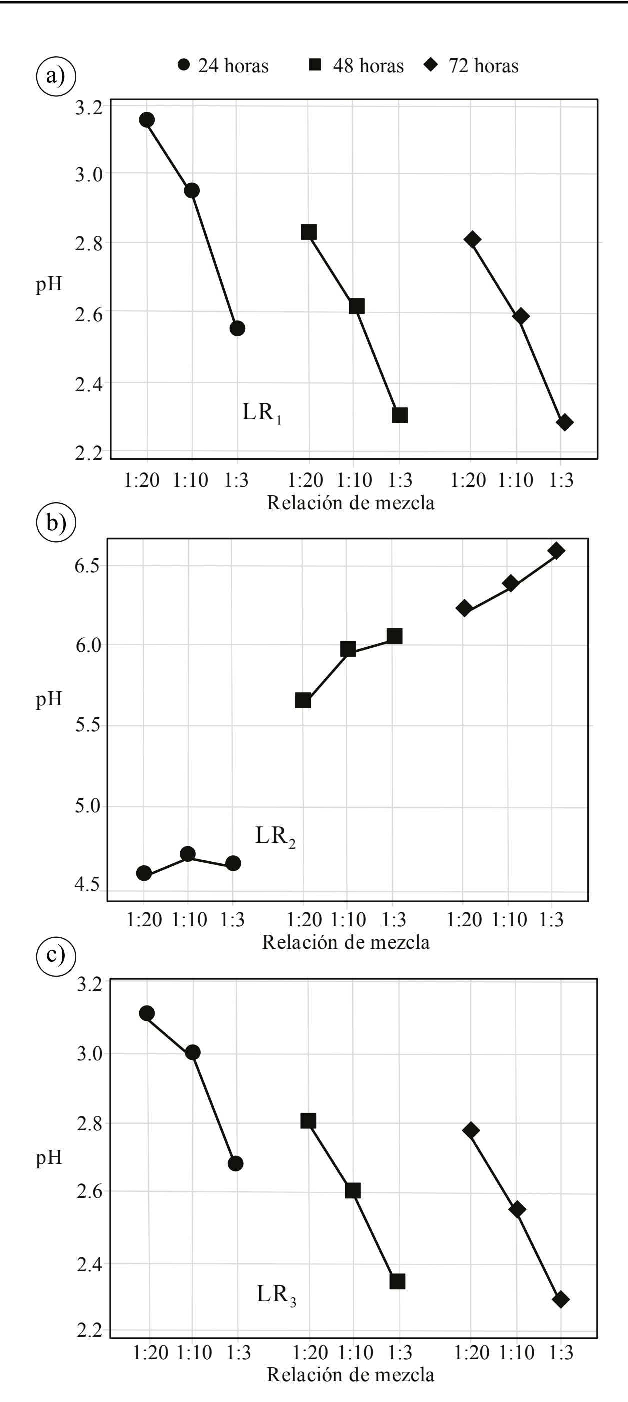


Figura 5. Distribución de los valores de pH en suspensiones de jales en agua (SJA) obtenidas con diferentes relaciones sólido-extractante (1:20, 1:10, 1:3) y tiempos de agitación (24 ± 0.25 h, 48 ± 0.25 h, 72 ± 0.25 h). a) Distribución de valores de pH en LR_1, b) Distribución de valores de pH en LR_2, c) Distribución de valores de pH en LR_3.

cuando se utilizaron relaciones de mezclas bajas (1:3) y con tiempos de agitación de 100 días aproximadamente. En el caso de Cu, K, Mg y Zn, las concentraciones disueltas aumentaron hasta los 100 días, después disminuyeron con mayores tiempos de agitación. En cuanto al Ca disuelto detectado en las SJA, se obtuvieron mayores concentraciones con relaciones menores de mezcla (1:10, 1:3), sin influencia del tipo de jales (JO, JNO) y el valor de pH. Las concentraciones de Ca obtenidas con relaciones de mezclas 1:10 y 1:3 no son bien definidas. Sin embargo, las diferencias se observaron mejor cuando se compararon las

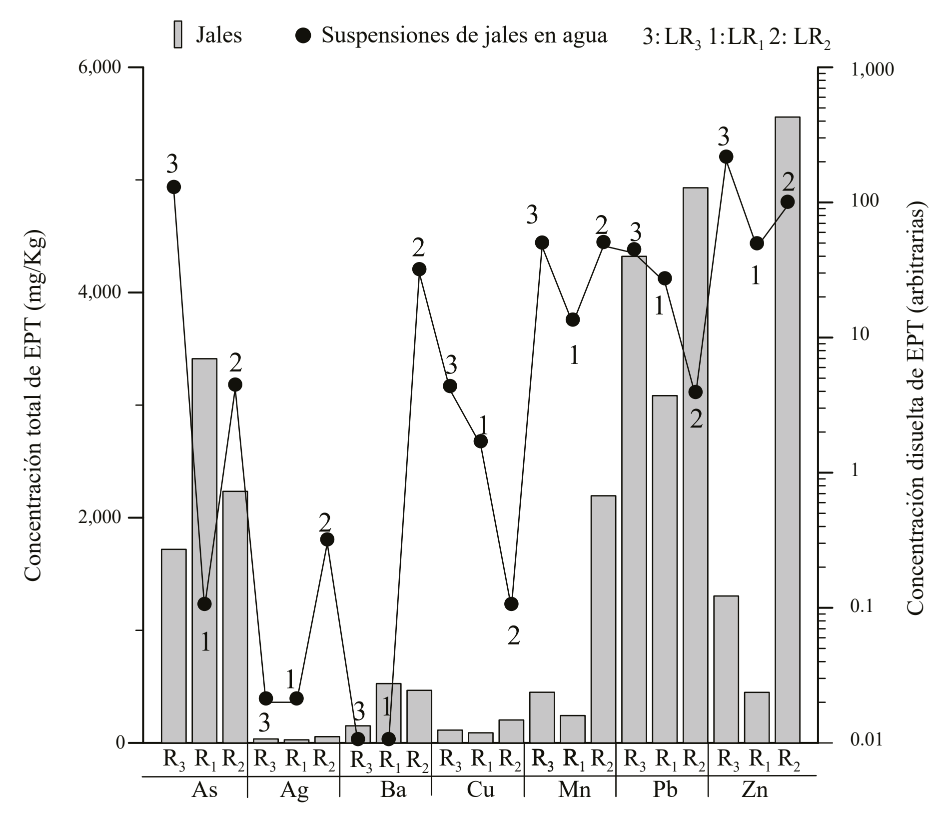


Figura 6. Concentraciones de elementos potencialmente tóxicos (EPT) disueltos en suspensiones de jales en agua (SJA; LR_1, LR_2, LR_3) obtenidas con una relación sólido extractante de 1:3, en función de la concentración total de EPT en jales oxidados (R_1, R_3) y jales no oxidados (R_2).

concentraciones de Ca en función de la relación de mezcla (Figura 7).

De todos los metales analizados en las SJA, el Ca^{2+} es el elemento que se encuentra en mayores concentraciones. En todo caso, lo que puede estar ocurriendo es que la disolución del yeso ($CaSO_4.2H_2O$) presente en los jales controla la movilidad de los iones Ca^{2+}. Por otro lado, puede notarse que existen elementos (Al, Cu, Cd, Fe y Si) en las SJA generados a partir de JNO, que no presentaron ninguna influencia por efecto de la relación de mezcla y los valores del pH (Figura 7). De manera general, en las SJA generadas de JO y JNO se detectaron concentraciones de As, Ag, Ba, Ca y Pb en fracción disuelta, que no registraron una tendencia bien definida (Figura 7).

Consideraciones técnicas para mejorar la evaluación de la peligrosidad de los jales

Es preciso mencionar que en el presente estudio se consideraron estrategias de muestreo eficientes, que en combinación con las adecuaciones al método D3987-85, contribuyeron a evaluar de forma más confiable la peligrosidad de los jales El Fraile. Por ejemplo, las concentraciones de Cd que fueron determinadas en las suspensiones de jales en agua preparadas con el método D3987-85 no resultaron peligrosas según los límites máximos permisibles del Cd (1.0 mg/L) establecidos en la NOM-141-SEMARNAT-2003. Sin embargo, cuando se hicieron adecuaciones al protocolo del método y se utilizaron estrategias de muestreo que consideraron la variabilidad espacial de los jales El Fraile, fue posible realizar una evaluación más exhaustiva de la peligrosidad de los jales. En este sentido, la valoración de la peligrosidad del Cd en las SJA resultó ser igual a la detectada en los efluentes colectados en campo (Tabla 4). Por otro lado, la revisión de estudios previos del área, el reconocimiento en campo de las características morfológicas, físicas y geoquímicas de los jales, la medición de pH en suspensiones en campo, el tipo y sitio de muestreo, la conformación de muestras de jales, altos contenidos de EPT como criterio para la selección de muestras, así como la determinación y comparación de las concentraciones de EPT en muestras de jales simples y jales compuestos, son algunas de las estrategias de muestreo que permitieron colectar muestras representativas de jales, para evaluar con mayor precisión la peligrosidad de los residuos mineros. Las características de los jales compuestos permitieron representar más acertadamente el riesgo a la salud humana y ambiente y consecuentemente medir con mejor precisión la peligrosidad de los jales. La utilidad de las pruebas de lixiviación para la evaluación de la peligrosidad de los residuos mineros mediante la movilidad de EPT, es de suma importancia, ya que permiten considerar medidas de remediación y garantizar la protección de la salud humana y ambiente. Por otro lado, sirven de guía para orientar la búsqueda de alternativas de solución y posteriormente diseñar los planes de remediación de las minas. La práctica de evaluar la peligrosidad de los residuos mineros en países de tradición minera es común y más aún en regiones donde se localizan antiguas minas, que depositaron grandes volúmenes de residuos al ambiente sin ningún tipo de control y prevención. En los últimos años en México muchos autores han aplicado una diversidad de métodos para preparar suspensiones de jales en agua y mediante la movilidad de EPT, evaluar la peligrosidad de los jales (Manz y Castro, 1997; Armienta *et al*., 2003; Talavera-Mendoza *et al*., 2005; Romero *et al*., 2007; Romero *et al*., 2011; Ramos-Gómez *et al*., 2012; Labastida *et al*., 2013; Corrales-Pérez y Romero, 2013). Otro aspecto de relevancia que debe de considerarse al momento del muestreo de campo es la coloración de los jales y su relación con el grado de alteración. En todo caso se pudiera utilizar la tabla Munsell (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006), y comparar con los colores de fases minerales de hierro, que son de gran importancia en ambientes mineros donde

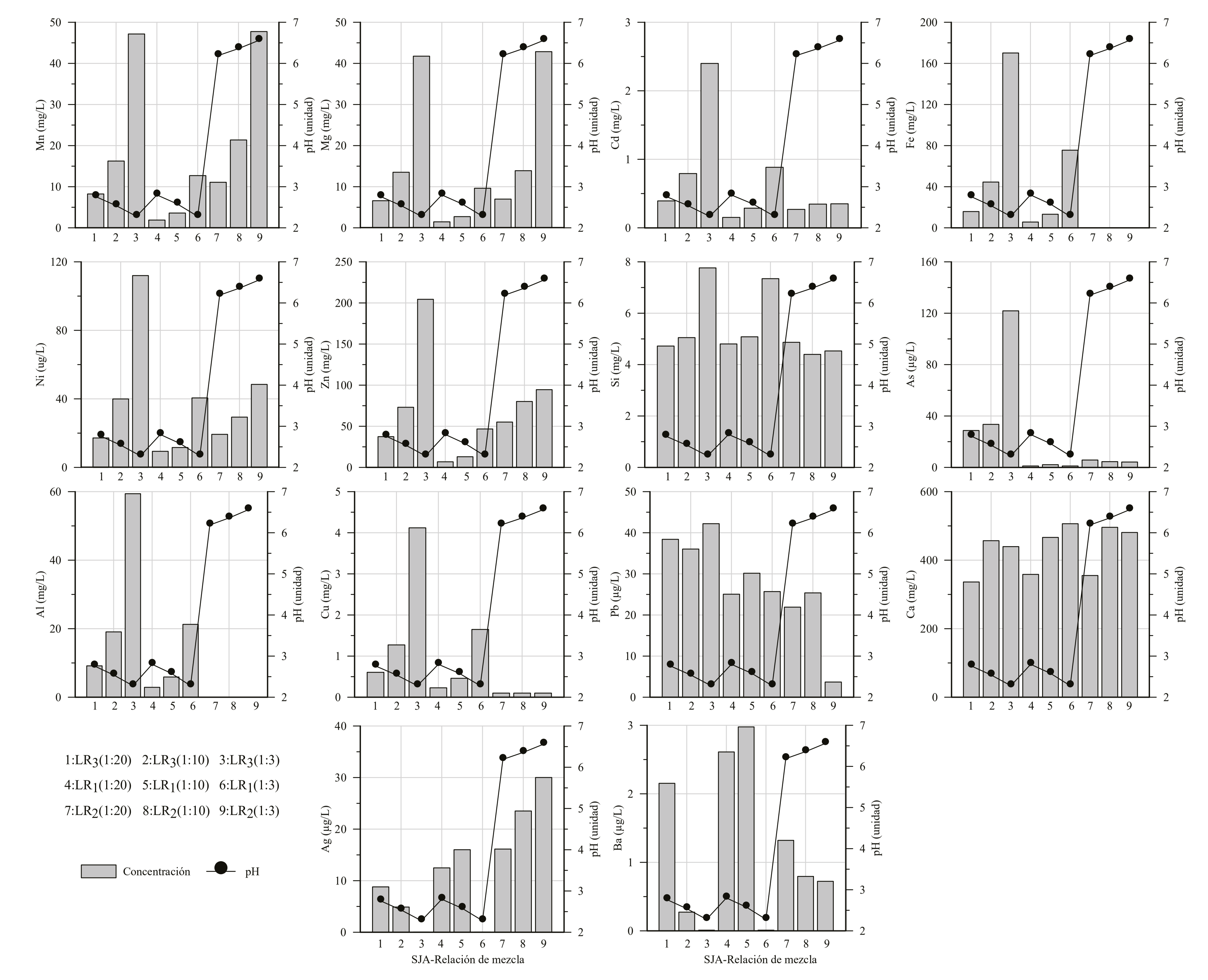


Figura 7. Distribución de elementos químicos y pH en suspensiones de jales en agua (SJA; LR_1, LR_2, LR_3) generadas a partir de relaciones de mezcla de 1:3, 1:10 y 1:20 y tiempo de agitación de 72 ± 0.25 h.

se genera DAM (Schwertmann y Cornell, 1991). Así mismo, el estudio mineralógico de los jales es otro factor que ayuda a complementar la evaluación de la peligrosidad de los desechos (USEPA, 2003). Las técnicas novedosas de identificación mineralógica que existen en la actualidad son herramientas que deben ser aprovechadas para evaluar de manera más confiable la peligrosidad de los residuos (Jamieson, 2011). La facilidad de los equipos portátiles de fluorescencia de rayos X para trabajar en campo, técnica no destructiva, la aplicabilidad para estudios mineros, el costo bajo y la precisión de los análisis, (Higueras *et al*., 2012; Quiroz-Jiménez y Priyadarsi, 2017), puede ser de mucha utilidad para identificar la variabilidad espacial de las concentraciones de EPT en residuos mineros, de tal manera, que puedan servir para orientar y diseñar los muestreo de forma representativa y eficaz y que contribuya a evaluar rigurosamente la peligrosidad de los residuos. Las estrategias de muestreo establecidas para identificar el riesgo ambiental de jales, reportadas por Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach (2006), pueden ser aspectos complementarios para determinar de forma más confiable la peligrosidad de los residuos mineros. En zonas húmedas se debería combinar la utilización del método D3987-85 con las adecuaciones propuestas en el presente trabajo y la selección estratégica de sitios para la colecta de muestras de jales y efluentes. Se deberá tener presente que la colecta de efluentes sin ningún criterio, no garantiza la representatividad de las muestras en términos de la movilidad de EPT. Por lo tanto, las campañas de muestreo para valoración de peligrosidad de jales deben planificarse en función de los registros pluviométricos de la zona de estudio. En este particular, el monitoreo periódico de la composición química de los jales y efluentes podría contribuir a evaluar con más confiabilidad la peligrosidad de los residuos. Sin embargo, en las zonas secas se deberán considerar las técnicas de muestreo utilizadas en el presente estudio, de tal manera que contribuyan a disminuir las limitantes de la aplicación del método D-3987-85. En la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, no se encuentran enlistados EPT como Al, Cu, Mn y Zn, los cuales se encontraron en concentraciones altas en los efluentes y, de acuerdo con las normas internacionales USEPA (1986) y CCME (2008), son perjudiciales para la fauna acuática. Por lo tanto, a partir de la toxicidad para la biota acuática, en las evaluaciones de la peligrosidad de residuos mineros deberían ser considerados de relevancia para diagnosticar y consecuentemente valorar de manera más rigurosa la peligrosidad de los residuos mineros.

CONCLUSIONES

Las adecuaciones en cuanto a las relaciones de mezcla y tiempo de agitación propuestas al método D3987-85 y las estrategias de muestreo para evaluar con mayor precisión la peligrosidad de los jales El Fraile, contribuyeron a que las suspensiones de jales en agua representen mejor la composición geoquímica de los efluentes colectados en campo. En las suspensiones de jales en agua se logró comprobar el efecto de la relación de mezcla (1:10, 1:3) y los tiempos de agitación (48 ± 0.25 h, 72 ± 0.25 h) sobre los valores de pH. De igual modo, se demostró el efecto de la relación de mezcla en la lixiviación de elementos potencialmente tóxicos de los jales El Fraile, aunque el efecto fue más notorio para el Al, Cd, Cu, Fe, Mn, y Zn disuelto. La ocurrencia de atenuación natural en los jales El Fraile posiblemente incidió en reproducir de forma más efectiva la composición química de los efluentes. La heterogeneidad de los jales El Fraile en términos de la variabilidad espacial y temporal de EPT, debería ser un factor importante a considerar en el diseño de muestreo, ya que puede incidir en la evaluación errónea de la peligrosidad de los residuos mineros. La aplicación del método D3987-85 sin adecuaciones, puede contribuir a elaborar diagnósticos erróneos de la peligrosidad de los residuos mineros, que pueden tener consecuencias en la salud humana y ambiente. La peligrosidad de los jales relacionada con la movilidad de EPT, es posible que varíe temporalmente, y puede ser comprobada con estudios mineralógicos.

AGRADECIMIENTOS

En este artículo se reconoce y agradece la valiosa colaboración y apoyo de las siguientes personas: Marisa Espinosa Corriols por su apoyo incondicional, T. Pi (Laboratorio de Difracción de Rayos X-Instituto de Geología-UNAM), G. Pérez, R. Domínguez (Laboratorio de Análisis Físicos y Químicos del Ambiente-UNAM), O. Zamora, F. Vega (Laboratorio de Geoquímica Ambiental-UNAM). Así mismo, se agradece a los colaboradores de campo Freddy Solís y Jorge Serrano. Además, se dan las gracias por las valiosas observaciones realizadas por los revisores para las mejoras del artículo. Agradecemos todos los valiosos comentarios y aportes de la Dra. Diana Meza Figueroa.

REFERENCIAS

Aguilar, J.C.D.E., Dorronsoro, C., Fernández, E., Fernández, J., García, I., Martín, F., Simón, M., 2007, Arsenic contamination in soils affected by a pyrite-mine spill (Aznalcóllar, SW Spain): Water Air Soil Pollution, 180, 271-281.

Alakangas, L., Öhlander, B., 2006, Formation and composition of cemented layers in low-sulphide mine tailings, Laver, northern Sweden: Environmental Geology, 50, 809-819.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005, Geochemistry, groundwater and pollution: Rotterdam, Netherlands, AA Balkema, Segunda Edición, 649 pp.

Arcega-Cabrera, F., Armienta, M.A., Daesslé, L.W., Castillo-Blam, S.E., Talavera, O., Dótor, A., 2009, Variations of Pb in a mine impacted tropical river, Taxco, México: Use of geochemical, isotopic and statistical tools: Applied Geochemistry, 24, 162-171.

Armienta, M.A., Talavera, O., Morton, O., Barrera, M., 2003, Geochemistry of Metals from Mine Tailings in Taxco, México: Bulletin Environmental Contaminant Toxicology, 71, 387-393.

ASTM (American Standards Testing and Materials), 1985, D389-85. Standard test method for shake extraction of solid waste with water: West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 5 pp.

ASTM (American Standards Testing and Materials), 2001, D1193. Standard specification for reagent water: West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials, 6 pp.

Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000, Iron and aluminium hydroxysulfates from acid sulfate waters, *en* Alpers, C.N., Jambor, J.L., Nordstrom, D.K. (eds). Sulfate minerals: Crystallography Geochemistry and Environmental Significance: Washington, D.C, Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 351-403.

Blowes, D.W., Reardon, E.J., Jambor, J.L., Cherry, J.A., 1991, The formation and potential importance of cemented layers in inactive sulfide mine tailings: Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 965-978.

Camprubí, A., Albinson, T., 2006, Epithermal deposits in México Update of current knowledge, and an empirical reclassification: Special paper Geology of Society of America, 422, 377-415.

CCME (Canadian Council of Ministers of the Environment), 2008, Canadian Water Quality Guidelines, For water quality guidelines developed prior to 1999, Archived, revised version (en línea): <http://www.ccme.ca/en/resources/canadian_environmental_quality_guidelines/scientific_supporting_documents.html>, consultado el 28/01/2017.

COREMI (Consejo de Recursos Minerales), 1999, Monografía Geológico-Minera del estado de Guerrero: Pachuca, Hidalgo, México, Consejo de Recursos Minerales, 216 pp.

Corrales-Pérez, D., Romero, F.M., 2013, Evaluación de la peligrosidad de jales de zonas mineras de Nicaragua y México y alternativas de solución: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 65(3), 427-446.

Desbarats, A. J., Dirom, G. C., 2007, Temporal variations in the chemistry of circum-neutral drainage from the 10-Level portal, Myra Mine, Vancouver Island, British Columbia: Applied Geochemistry, 22(2), 415-435.

Dold, B., 2017, Acid rock drainage prediction: a critical review: Journal Geochemistry Exploration, 172, 120-132.
Doye, I., Duchesne, J., 2003, Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests: Applied Geochemistry, 18, 1197-1213.
Figueroa, F., Castro-Larragoitia, J., Aragón, A., García-Meza, J.V., 2010, Grass cover density and metal speciation in profiles of a tailings-pile from a mining zones in Zacatecas, North-Central Mexico: Environmental Earth Science, 60(2), 395-407.
Filipek, L.H., Nordstrom, D.K., Fickin, W.H., 1987, Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California: Environmental Science Technology, 21, 388-396.
Fukushi, K., Sasaki, M., Sato, T., Yanase, N., Amano, H., Ikeda, H., 2003, A natural attenuation of arsenic in drainage from an abandoned arsenic mine dump: Applied Geochemistry, 18, 1267-1278.
Graupner, T., Kassahun, A., Rammlmair, D., Meima, J. A., Kock, D., Furche, M., Melcher, F., 2007, Formation of sequences of cemented layers and hardpans within sulfide-bearing mine tailings (mine district Freiberg, Germany): Applied Geochemistry, 22, 2486-2508.
Gray, N.F., 1998, Acid mine drainage composition and the implications for its impact on lotic systems: Water Research, 32, 2122-2134.
Groudev, S., Georgiev, P., Spasova, I., Nicolova, M., 2008, Bioremediation of acid mine drainage in a uranium deposit: Hydrometallurgy, 94, 93-99.
Gutiérrez-Ruiz, M., Romero, F.M., Hernández-González, G., 2007, Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 24(2), 170-184.
Hageman, P.L., Briggs, P.H., 2000, A simple field leach test for rapid screening and qualitative characterization of mine waste dump material on abandoned mine lands: US Department of the Interior, US Geological Survey, Open File Report 00-015, 1463-1475.
Hageman, P.L., Seal, R.R., Diehl, S.F., Piatak, N.M., Lowers, H.A., 2015, Evaluation of selected static methods used to estimate element mobility, acid-generating and acid-neutralizing potentials associated with geologically diverse mining wastes: Applied Geochemistry, 57, 125-139.
Heikkinen, P.M., Räisänen, M.L., 2009, Trace metal and As solid-phase speciation in sulphide mine tailings – Indicators of spatial distribution of sulphide oxidation in active tailings impoundments: Applied Geochemistry, 24, 1224-1237.
Higueras, P., Oyarzun, R., Iraizoz, J. M., Lorenzo, S., Esbrí, J. M., Martínez-Coronado, A., 2012, Low-cost geochemical surveys for environmental studies in developing countries: Testing a field portable XRF instrument under quasi-realistic conditions: Journal of Geochemistry Exploration, 113, 3-12.
Hudson-Edwards, K.A., Jamieson, H.E., Lottermoser, B.G., 2011, Mine wastes: Past, present, future: Elements, 7, 375-380.
INEGI (Instituto Nacional de Estadística, Geografía), 1999, Síntesis geográfica del estado de Guerrero: Aguascalientes, México, Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, 120 pp.
Jambor, J.L., Blowes, D.W., 1998, Theory and applications of mineralogy in environmental studies of sulfide-bearing mine wastes, Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy: Ottawa, Canada, Mineralogical Association of Canada, Short Course Series, 27, 367-401.
Jamieson, H.E., 2011, Geochemistry and mineralogy of solid mine waste: essential knowledge for predicting environmental impact: Elements, *7*(6), 381-386.
Labastida, I., Armienta, M.A., Lara-Castro, R.H., Aguayo, A., Cruz, O., Ceniceros, N., 2013, Treatment of mining acidic leachates with indigenous limestone, Zimapan Mexico: Journal of Hazardous Materials, 262, 1187-1195.
Lee, P.K., Kang, M.J., Choi, S.H., Touray, J.C., 2005, Sulfide oxidation and the natural attenuation of arsenic and trace metals in the waste rocks of the abandoned Seobo tungsten mine, Korea: Applied Geochemistry, 20, 1687-1703.
Lin, Z., 1997, Mobilization and retention of heavy metals in mill-tailings from Garpenberg sulfide mines, Sweden: Science of theTotal Environment, 198, 13-31.
Lindsay, M.B., Condon, P.D., Jambor, J.L., Lear, K.G., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2009, Mineralogical, geochemical, and microbial investigation of a sulfide-rich tailings deposit characterized by neutral drainage: Applied Geochemistry, 24(12), 2212-2221.
Manz, M., Castro, L.J., 1997, The environmental hazard caused by smelter slags from the Sta. Maria de la Paz mining district in Mexico: Environmental Pollution, 98(1), 7-13.
Martycak, K., Zeman, J., Vacek-Veselý, M., 1994, Supergene processes on ore deposits a source of heavy metals: Environmental Geology, 23, 156-165.
Moncur, M.C., Ptacek, C.J., Blowes, D.W., Jambor, J.L., 2005, Release, transport and attenuation of metals from an old tailings impoundment: Applied Geochemistry, 20, 639-659.
Meza-Figueroa, D., Maier, R.M., 2009, The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, Sonora, Mexico: Chemosphere, 77, 140-147.
Nordstrom, D.K., 2011, Mine waters: acidic to circmneutral: Elements, 7(6), 393-398.
Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999, Geochemistry of acide mine waters, *en* Plumlee, G.S., Logsdon, M., (eds.) The environmental geochemistry of mineral deposits, Society of Economic Geologists, Reviews in economic geology, Littleton, Colorado 6A, 133-160.
Plumlee, G.S., Smith, K.S., Montour, M.R., Ficklin, W.H., Mosier, E.L., 1999, Geologic controls on the compositions of natural water band mine water draining diverse mineral deposit types, *en* L.K. Flipek, G.S. Plumlee, (eds.),The environmental geochemistry of mineral deposits, Society of Economy Geologists, Review in Economy Geology, Littleton, Colorado, 6B, 373-432.
Quiroz-Jiménez, J.D., Roy, P.D., 2017, Evaluation of geochemical data by two different XRF spectrometers in sediments from the Santiaguillo Basin (state of Durango, Mexico): Geofísica Internacional, 56(3), 305-315.
Ramos-Arroyo, Y.R., Siebe-Grabach, C.D., 2006, Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México: Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, 23(1), 54-74.
Ramos-Gómez, M., Avelar, J., Medel-Reyes, A., Yamamoto, L., Godinez, L., Ramirez, M., Rodríguez, F., 2012, Movilidad de metales en jales procedentes del distrito minero de Guanajuato, México: Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 28(1), 49-59.
Reglero, M.M., Monsalve-González, L., Taggart, M.A., Mateo, R., 2008, Transfer of metals to plants and red deer in an old lead mining area in Spain: Science of The Total Environment, 406, 287-297.
Romero, F., Armienta, M.A., González-Hernández, G., 2007, Solid-phase control on the mobility of potentially toxic elements in an abandoned lead/zinc mine tailings impoundment, Taxco, México: Applied Geochemistry, 22, 109-127.
Romero, F.M., Armienta, M.A., Gutiérrez, M.E., Villaseñor, G., 2008, Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros: Revista Internacional de Contaminación Ambiental. 24, 43-54.
Romero, F.M., Nuñez, L., Gutierrez, M.E., Armienta, M.A., Ceniceros-Gomez, A.E., 2011, Evaluation of the Potential of Indigenous Calcareous Shale for Neutralization and Removal of Arsenic and Heavy Metals From Acid Mine Drainage in the Taxco Mining Area, Mexico: Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 60, 191-203.
Salomons, W., 1995, Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention: Journal of Geochemistry Exploration, 52, 5-23.
Sarmiento, A.M., Nieto, J.M., Olías, M., Cánovas, C.R., 2009, Hydrochemical characteristics and seasonal influence on the pollution by acid mine drainage in the Odiel river Basin (SW Spain): Applied Geochemistry, 24, 697-714.
Schwertmann, U., Cornell, R.M., 1991, Iron oxides in the laboratory: Weiheim, New York, Basel and Cambridge. Wiley-VCH Verlag GmbH, 17 pp.
SEMARNAT (Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2003, Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y post operación de presas de jales: Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Diario Oficial de la Federación, 13 septiembre de 2004.

SEMARNAT (Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales), 2005, Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005. Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos: Secretaria de Medio Ambiente, Recursos Naturales y Pesca, Diario Oficial de la Federación, 23 junio de 2006.

Sima, M., Dold, B., Frei, L., Senila, M., Balteanu, D., Zobrist, J., 2011, Sulfide oxidation and acid mine drainage formation within two active tailings impoundments in the Golden Quadrangle of the Apuseni Mountains, Romania: Journal of Hazardous Materials, 189(3), 624-639.

Smith, K.S., 2007, Strategies to predict metal mobility in surficial mining environments: Reviews in Engineering Geology, 17, 25-45.

SMN (Servicio Meteorológico Nacional), 2010, Climatología, El clima en México: Comisión Nacional del Agua (en línea), <http://www.smn.conagua.gob.mx>, consultado el 29/05/2017.

Talavera - Mendoza, O., Yta, M., Moreno - Tovar, R., Dótor - Almazán, A., Flores -Mundo,N., Duarte, C., 2005, Mineralogy and geochemistry of sulfide-bearing tailings from silver mines in the Taxco, México area to evaluate their potential environmental impact: Geofísica Internacional, 44, 49 - 64.

Talavera-Mendoza, O., Armienta-Hernández, A., García-Abundis, J., Flores-Mundo N., 2006, Geochemistry of leachates from the El Fraile sulfide tailings piles in Taxco, Guerrero, southern México: Environmental Geochemistry and Health, 28, 243-255.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1980, Method 6200: Solid and waste pH, in SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical-Chemical Methods: Washington, DC, United States Environmental Protection Agency, Manual, 32 pp.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1986, Quality criteria for water: The gold book (en línea): United States Environmental Protection Agency, 477 pp. <http://water.epa.gov/scitech/swguidance/standards/criteria/aqlife/upload/2009_01_13_criteria_goldbook.pdf>, consultado el 28/01/2017.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 1995, SW-846 Test Method 9045C, Solid and waste pH, *en* SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste: Washington, D.C., United States Environmental Protection Agency, 5 pp.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2003, EPA and Hardrock Mining: A Source Book for Industry in the Northwest and Alaska, Appendix C, Characterization of ore, waste rock, and tailings (en línea): United States Environmental Protection Agency, 64 pp. <http://yosemite.epa.gov/R10/WATER.NSF/Sole+Source+Aquifers/hardrockmining>, consultado el 28/01/2017.

USEPA (United States Environmental Protection Agency), 2004, SW-846 Test Method 1311: Toxicity Characteristic Leaching Procedure, *en* SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Wastes, Physical/Chemical Methods: United States Environmental Protection Agency, 35 pp.

Manuscrito recibido: agosto 2, 2017
Manuscrito corregido recibido: noviembre 26, 2017
Manuscrito aceptado: noviembre 29, 2017